Ueber die Einwirkung

von

ω-Dihalogen-Ketonen

und einigen aromatischen Aldehyden

auf Benzamidin

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Rudolph Bauer

aus Freiberg i. Sa.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN INNIGER DANKBARKEIT

GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

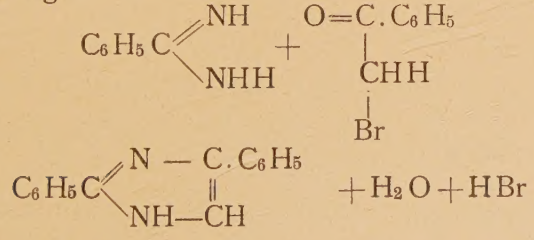
https://archive.org/details/IA41549205_0142

Einleitung.

Schon seit längerer Zeit sind die Imidazole aus den Oxazolen durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt worden, doch war es bis vor kurzem noch nicht bekannt, Imidazole, aus Amidinen, die sich von Säureamiden ableiten, zu gewinnen.

Erst in der neusten Zeit[1] gelang es, durch Einwirkung von Halogenketonen auf Amidine Imidazole darzustellen.

Die Reaktion verläuft hierbei nach der folgenden Gleichung:



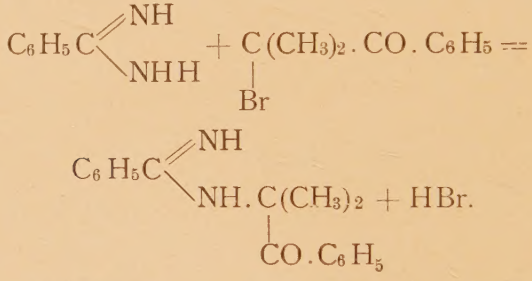
Der hierbei frei werdende Halogenwasserstoff verbindet sich mit einem Molekül Amidin zu einem Salz.

Dass die Reaktion nur so vor sich gehen kann, ist einwandfrei bewiesen worden;[2] die aus den angegebenen Substanzen erhaltenen Produkte verhielten sich wie Imidazole, sie bildeten Silbersalze; es muss also ein Wasserstoffatom mit einem Stick-

[1]) Berichte 34, 1901. 637.
[2]) Berichte 34 (1901) 639.

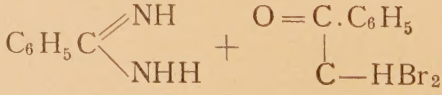
stoffatom verbunden sein. Ferner, wurden zu dieser Reaktion Ketone verwandt, die kein Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom gebunden enthielten, an welches das Halogenatom gelagert war, so gelang es nicht Imidazole zu erhalten.

Laudon,[1] welcher die Einwirkung von Brom-isopropyl-phenyl-keton auf Benzamidin studierte, erhielt nur das entsprechende substituierte Benzamidin; ein Ringschluss erfolgte nicht, weil ein für die Bindung des austretenden Wassers erforderliches Wasserstoffatom fehlte:

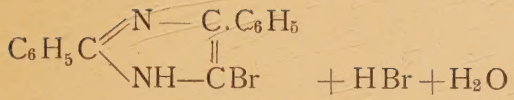


Anschliessend an diese Versuche untersuchte ich nun auch die Einwirkung von Benzamidin auf Dihalogenketone näher.

Man hätte wohl annehmen können, dass sich bei dieser Reaktion, weil Halogen und Carbonylsauerstoff locker gebunden sind (an das Kohlenstoffatom), die Bildung eines halogensubstituierten Imidazoles sich vollziehen würde, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

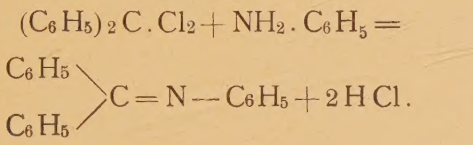


[1]) Dissertation Rostock 1900.

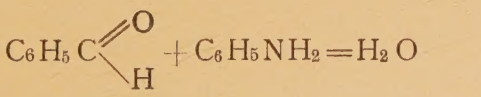


Doch verlief hierbei die Reaktion ähnlich wie bei der Einwirkung von Ketonchloriden auf primäre Amine, oder wie die Einwirkung von Aldehyden auf Amidoverbindungen.

Bei der Reaktion zwischen Ketonchloriden und primären Aminen tritt unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ein:

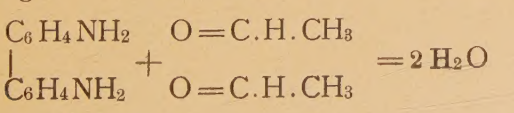


Aldehyde und primäre Amidoverbindungen können zu gleichen Molekülen so auf einander einwirken, dass unter Wasseraustritt eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff entsteht.



Benzylidenanilin

Anilin und Acetaldehyd reagieren also im molekularen Verhältnisse (wie 2:1). Benzidin setzt sich mit zwei Molekülen Acetaldehyd um nach folgender Gleichung:



$$+ \begin{array}{l} C_6H_4.N = CH.CH_3 \\ | \\ C_6H_4.N = CH.CH_3 \end{array}$$

Substituierte Aldehyde und Amine geben diese Umsetzung ebenfalls:

$$C_6H_4OH.COH + C_6H_4\overset{1.}{N}H_2.\overset{4.}{N}O_2 =$$

$$H_2O + C_6H_4\overset{2.}{O}H.\overset{1.}{C}H = \overset{1.}{N}.C_6H_4.\overset{4.}{N}O_2$$

Oxybenzyliden-nitro-anilin

ferner:

$$C_6H_4\overset{2.}{O}H.\overset{1.}{C}OH + C_6H_4\overset{3.}{N}H_2\overset{1.}{C}ONH_2 =$$

$$H_2O + C_6H_4.OH.CH = N.C_6H_4.CO.NH_2$$

Oxy-benzyliden-amido-benzamid

Die Diamine setzten sich mit zwei Molekülen Aldehyd um:

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. + \begin{array}{l} O = C.H.C_6H_5 \\ O = C.H.C_6H_5 \end{array} = 2H_2O$$

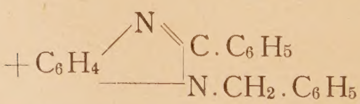
p-Phenylendiamin

$$+ C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} N = CH.C_6H_5 \\ N = CH.C_6H_5 \end{array} \right.$$

Di-benzyliden-p-Phenylendiamin

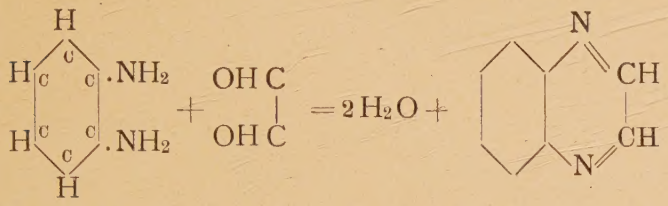
Orthodiamine reagieren mit Aldehyden unter Bildung von sogenannten Aldehydinbasen:[1]

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right. + \begin{array}{l} O = CH.C_6H_5 \\ O = CH.C_6H_5 \end{array} = 2H_2O$$

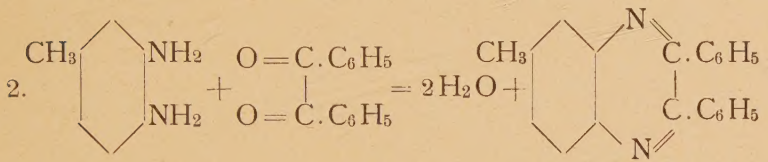


[1]) Berichte II, (1878) 590.
19, (1886) 2025.
27, (1894) 2187.

Die Bildung der Chinoxaline[1] beim Zusammenbringen von Orthodiaminen mit solchen Verbindungen, in denen zwei unter einander gebundene Carbonylgruppen enthalten sind, beruht auf demselben Prinzip.

1. 

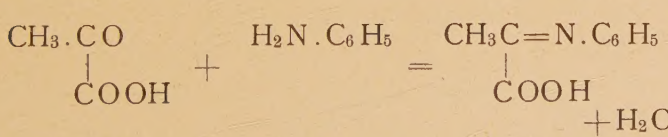
o-Phenylendiamin Chinoxalin.

2. 

Toluylen-diamin Diphenyl-tolu-chinoxalin.

Die Ketone reagieren teils gar nicht mit Aminen, teils verläuft die Umsetzung in komplizierter Weise.

Brenztraubensäure setzt sich jedoch mit Anilin in normaler Weise um.



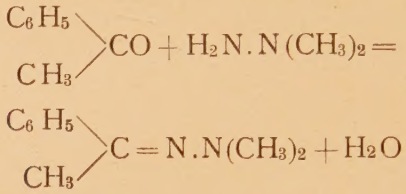
Auch die dialkylierten Hydrazine verhalten sich wie primäre Amine gegen Aldehyde:

$$C_6H_5.COH + H_2N.N.(C_6H_5)_2 =$$
$$= C_6H_5CH=N-N.(C_6H_5)_2 + H_2O$$

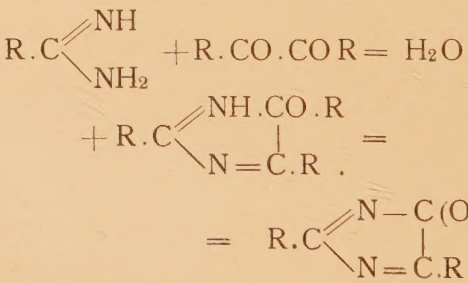
---

[1]) Berichte 25, (1892) 604, 2416.
„ 24, (1891) 1870.

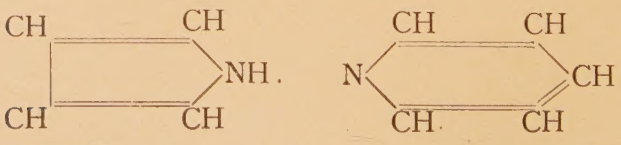
Sie treten vermöge ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit auch mit Ketonen in Umsetzung:



Die Einwirkung von Ketonen auf Amidine hat Pinner[1] vor einer Reihe von Jahren untersucht. Zu einem in dieser Richtung unternommenen Versuch verwandte derselben ein Diketon, das Benzil, $C_6H_5CO.CO.C_6H_5$, weil hier die Möglichkeit vorlag, dass die Reaktion zwischen dem Amidin und dem Diketon im Sinne folgender Gleichungen zu einer ringförmig gebundenen Substanz führte:

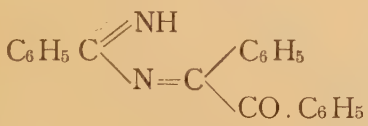


Die so entstehenden Körper würden zu den Oxypyrimidinen in ähnlichem Verhältnis gestanden haben wie Pyrrol zu Pyridin:

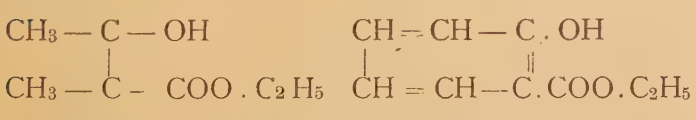


[1]) Pinner, die Imidoäther, S. 176.

Sie mussten saure Eigenschaften besitzen und leicht Metallsalze bilden können. Wie Pinner jedoch nachgewiesen hat, bleibt die Reaktion in der ersten Phase stehen und man erhält unter Wasseraustritt das Kondensationsprodukt zwischen Benzil und Amidin, das Benzil-Benzamidin.



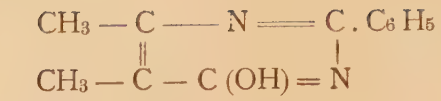
Auch die Einwirkung von aromatischen o-Oxysäureäthern auf Benzamidin ist von Pinner studiert worden. Pinner nahm an, dass, wenn aromatische o-Oxysäureäther, wie z. B. Salicylsäureäther, mit Amidinen reagierten, hierbei in analoger Weise die von Weddige[1] aus o-Amidobenzamid und Säurechloriden gewonnenen Chinazoline entstehen würden, besonders, da die β-Ketonsäureäther mit den Amidinen zu Oxypyrimidinen sich kondensieren und bei dieser Reaktion die Ketonsäureäther in ihrer tautomeren Form als ungesättigte β-Oxysäureäther wirken, erschien diese Annahme nicht unmöglich. Denn vergleicht man Methylacetessigäther in seiner Enolform mit Salicylsäureäthern



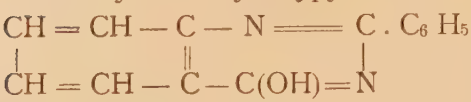
und die mögliche Entstehung der Pyrimidine, bezw. Chinazoline mit Benzamidin, z. B.

---

[1]) Jour. pr. Chem. [2], 31, 124, 36, 141, 155.



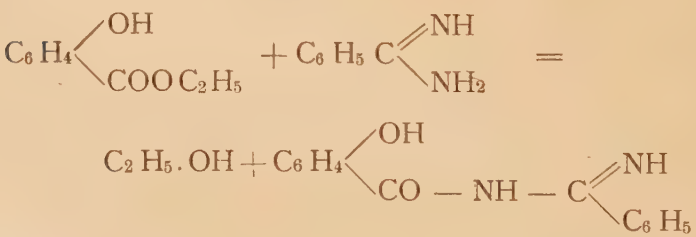
Phenyl-dimethyl-oxypyrimidin



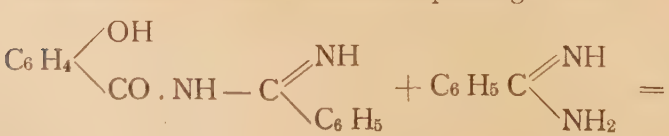
Phenyloxychinazolin

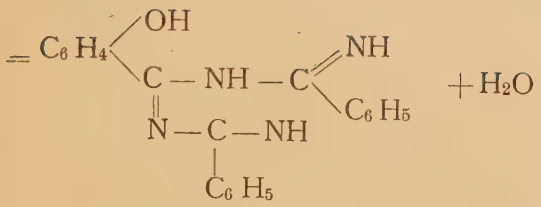
so fällt die Analogie sofort in die Augen.

Die o-Oxysäureäther wirken indess, wie Pinner nachgewiesen hat, vollkommen anders, was um so weniger auffallend ist, als zwar der Wasserstoff, nicht aber der Sauerstoff der aromatischen o-Oxysäuren leicht beweglich ist, die Pyrimidin- bezüglich Chinazolinbildung jedoch gerade von der leichten Ersatzbarkeit des Sauerstoffs bedingt wird. Die Einwirkung vollzieht sich nach Pinner so, dass aus dem Salicylsäureäther und einem Molekül Benzamidin sich zunächst unter Abspaltung von Alkohol Salicylbenzamidid bildet:

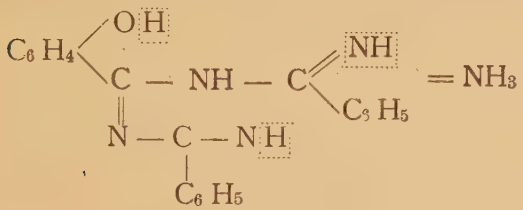


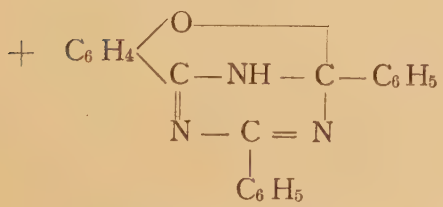
Bei fortschreitender Reaktion wird nun das Carbonylsauerstoffatom ebenfalls durch einen zweiten Benzamidinrest unter Wasserabspaltung ersetzt:





Die so entstandene Verbindung spaltet aber als Orthoverbindung Ammoniak ab, indem der Wasserstoff des Phenylhydroxyles mit der Imidgruppe des einen und dem Wasserstoff der Imidgruppe des zweiten Benzamidinrestes sich zu Ammoniak vereinigt.





Di-phenyl-salyl-kyanon

Aus den angeführten Beispielen erhellt es, dass die Einwirkung von Benzamidin auf Dihalogenketone in dem Sinne der Umsetzung zwischen Ketonchloriden und Aldehyden auf Amine vor sich gehen konnte.

Thatsächlich wurde auch nie ein Imidazolderivat erhalten, sondern die beiden Bromatome traten mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidgruppe aus, indem sich unter Abscheidung von Bromwasserstoffsäure eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlen-

stoffatome und dem Stickstoffatome vollzog Die Imidgruppe blieb immer unangegriffen, was durch Bildung eines Silbersalzes bewiesen wurde. Die Umsetzung vollzieht sich hierbei im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix} + Br_2 . CH . CO . C_6H_5 =$$

$$2\,HBr + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH . CO . C_6H_5.\end{matrix}$$

So erhielt ich Verbindungen, welche, da sie den zweiwertigen Rest

$$C_6H_5CO . CH =$$

enthielten, Phenacalbenzamidine genannt wurden, analog dem Phenacyl

$$C_6H_5CO . CH_2 -$$

Wie durch Einwirkung von Dibromacetophenon erhielt ich durch Einwirkung von Dibrom-methyl-tolylketon, auf Benzamidin das entsprechende Homologe mit dem Rest

$$C_6H_4CH_3CO\,CH =$$

das Tolacalbenzamidin, und durch Einwirkung von p-Tolenylamidin auf die Dibrom- resp. Dichlorketone, das Phenacal-p-Tolenylamidin

$$C_6H_4CH_3C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH-CO . C_6H_5\end{matrix}$$

und das Tolacal-p-Tolenylamidin

$$C_6H_4CH_3C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH . CO . C_6H_4 . CH_3\end{matrix}$$

Der Ketoncharakter der erhaltenen Verbindung wurde durch die Darstellung der diesbezüglichen Hydrazone, die Basicität durch Bildung einiger Salze bewiesen.

Die Versuche jedoch, die unternommen wurden, um in den erhaltenen Körpern einen Ringschluss herbeizuführen, schlugen sämtlich fehl.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenacalbenzamidin glaubte ich unter der Annahme, dass die Imidgruppe durch Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird, zu folgenden Verbindungen gelangen zu können:

1. $C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.CO.C_6H_5\end{matrix} + PCl_5 =$

$$POCl_3 + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.C.Cl_2.C_6H_5\end{matrix};$$

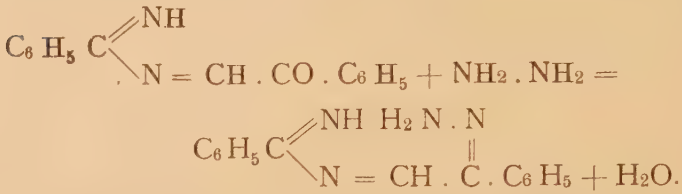
2. $C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.C.Cl_2.C_6H_5\end{matrix} =$

$$HCl + C_6H_5C\begin{matrix}=N-C.Cl.C_6H_5\\ -N=CH\end{matrix}$$

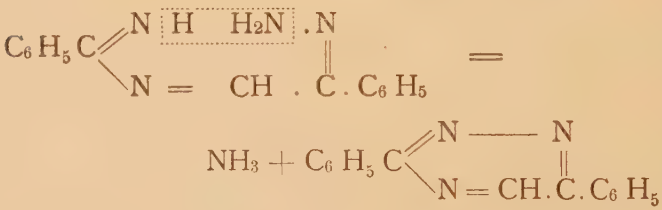
Wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, erhielt ich jedoch ein Derivat, welches nicht der angeführten Umsetzung entsprach.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacalbenzamidin dachte ich, entsprechend dem Ketoncharakter der Verbindung, zu dem Hydrazin derselben zu gelangen, analog der Einwirkung von

Phenylhydrazin, wobei das Phenylhydrazon des Phenacalbenzamidins entstanden war.



Beim Erhitzen im Schiessrohr erhoffte ich unter Ammoniakaustritt zu dem folgenden Ringschluss zu gelangen:



die verschiedensten Versuche, auf welche ich im experimentellen Teil näher eingehe, welche zur Darstellung dieser Verbindungen unternommen wurden, führten jedoch zu keinem Resultat.

Da Dibromketone der Zusammensetzung

$$R \cdot CO \cdot CH\,Br_2$$

leicht unter Austritt zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure und Bildung von Phenacal- bezüglich Tolacal-Amidin einwirkten, untersuchte ich auch die Einwirkung von einigen aromatischen Aldehyden auf Benzamidin. Vor einer Reihe von Jahren hat Pinner[1] die Einwirkung einiger Aldehyde auf Benzamidin studiert. Er erkannte, dass die Reaktion der verschiedenen Aldehyde auf Benzamidin verschieden-

[1]) Pinner. Die Imidoäther. S. 176.

artig sei und sagt: „Während man bei der stark basischen Natur der Amidine eine leicht und glatt verlaufende Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$R.CHO + R.C\begin{matrix}=NH\\ NH_2\end{matrix} = R.C\begin{matrix}=NH\\ N=CHR\end{matrix} + H_2O$$

erwarten sollte, entstehen in Folge sekundärer Reaktionen meist andere Verbindungen.“

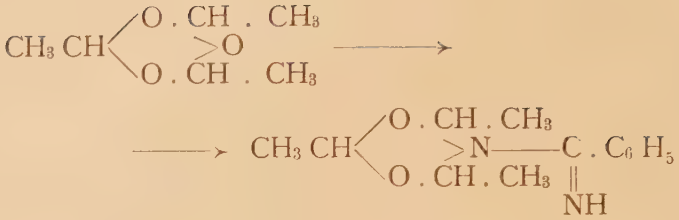
Setzt man frisch destillierten, reinen Acetaldehyd zu freiem, in alkoholhaltigem Äther gelösten Benzamidin, so findet nach Pinner eine so erhebliche Erwärmung statt, dass der Aldehyd ins Sieden gerät, weshalb das Mischen der Substanzen unter guter Kühlung geschehen muss. Nach mehrtägigem Stehen erhält man eine bernsteingelbe, glasige, amorphe Masse, welche auf dem Wasserbade schmilzt, nach Aldehyd riecht, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn ist. Nach Pinner ist hierbei eine Verbindung der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{18}N_2O_2$$

durch Zusammentreten von je einem Molekül Benzamidin und Paraldehyd unter Abspaltung von Wasser entstanden:

$$C_7H_8N_2 + C_6H_{12}O_3 = C_{13}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Der Aldehyd geht bei dieser Reaktion zunächst in den trimolekularen Zustand über und der entstandene Paraldehyd vereinigt sich mit dem Amidin unter Wasserabspaltung, sodass der Verbindung folgende Konstitution zukommt:

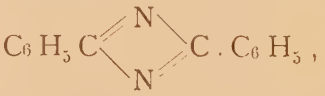


Formaldehyd wirkt dagegen in anderer Weise ein. Das dabei zunächst entstehende Produkt konnte Pinner wegen der zähen Beschaffenheit und leichten Zersetzlichkeit nicht rein gewinnen. Es wurde fast nur Methylendibenzamid erhalten

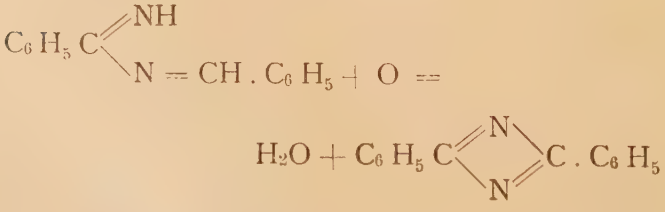
$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$$

das zuerst von Hepp und Spiess[1] beschrieben worden ist.

Bei der Reaktion von Benzaldehyd auf Benzamidin erhielt Pinner zwei Substanzen, eine bei 175° und eine bei 231° schmelzende Verbindung. Die niedrig schmelzende Verbindung hält jener Chemiker für ein dimolekulares Benzonitril

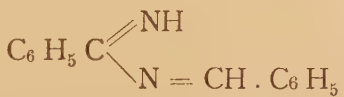


entstanden aus Benzal-Benzamidin durch Oxydation des Luftsauerstoffs.

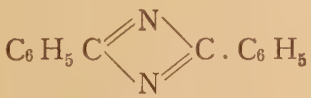


[1]) Berichte 9. (1876) 1427.

Zu dieser Annahme kommt Pinner durch den Umstand, dass beim Erhitzen der bei 175° schmelzenden Verbindung im Ölbade auf 250–260° unter lebhaftem Aufschäumen Entweichen von Ammoniak stattfindet und eine sehr geringe Menge einer nach Benznitril riechenden Flüssigkeit überdestilliert. Dadurch, dass Pinner an Kyaphenin — Schmelzpunkt 231° — mehr als 60 % von der angewandten, bei 175° schmelzenden Substanz erhielt, ferner, dass ein Teil der Substanz als Benzonitril, dessen Polymeres das Kyaphenin ist, überdestilliert, kam er zu dem Schlusse, dass die Verbindung ein dimolekulares Benzonitril sei. Er sagt wörtlich: „Bei der lange Zeit erfordernden Reaktion zwischen Benzaldehyd und Benzamidin hat die Annahme durchaus nichts Auffälliges, dass zunächst sich Benzyliden-Benzamidin



bildet, dass dieses sich aber allmählich durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und in



übergeht, in ein dimolekulares Benzonitril.“ Pinner hielt diese Annahme für richtig, trotzdem er bei den ausgeführten Elementaranalysen immer zu viel Wasserstoff fand; da er das Silbersalz nicht darstellte, und auch sonst die Substanz nicht weiter untersuchte, wurde er in seiner Annahme eines dimolekularen Benzonitrils bestärkt.

Da, wie erwähnt, Dibromketone der Zusammensetzung $R . CO . CH . Br_2$ leicht auf Benzamidin unter Bildung der entsprechenden substituierten Amidine einwirken, wiederholte ich die Reaktion Pinners in geringer Abänderung. Wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, gelang es leicht nach wenigen Stunden Benzalbenzamidin in reichlicher Menge zu erhalten, während Pinner erst nach einer mehrere Monate andauernden Einwirkung die bei 175° schmelzende Verbindung erhielt. Dass hier nur die Verbindung

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH.C_6H_5\end{matrix}$$

vorliegen kann, und nicht dimolekulares Benzonitril, wird durch die ausgeführten Analysen sowie einerseits durch die Bildung eines salzsauren Salzes, andererseits durch den Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Silber bewiesen. Wäre, wie Pinner annimmt, eine Oxydation des Benzal-Benzamidins eingetreten, so würde die Substanz kein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom enthalten.

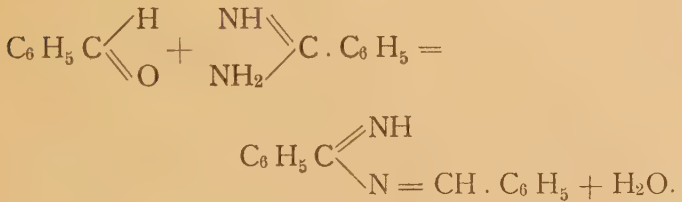
Ein weiterer Beweis für die Konstitution des Benzalbenzamidins ward dadurch erbracht, dass dasselbe auch bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Benzamidin entstand, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$3\ C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_6H_5CH.Cl_2 =$$

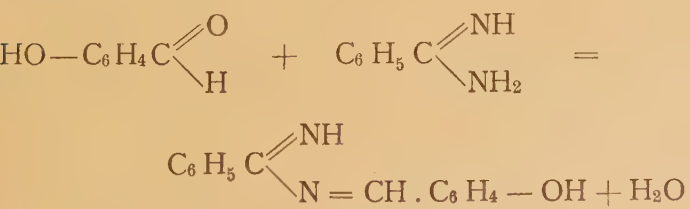
$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH.C_6H_5\end{matrix} + 2\ C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.HCl.$$

Die zwei Chloratome treten hier mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe als Chlorwasserstoff aus und es kommt hierdurch eine doppelte Bindung zu Stande.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin vollzieht sich nach meinen Ausführungen im experimentellen Teil die Reaktion nach folgender Gleichung:



Leichter als Benzaldehyd wirkt auch Salicylaldehyd auf Benzamidin ein und es entsteht in guter, reichlicher Ausbeute das o-Oxy-benzal-benzamidin:

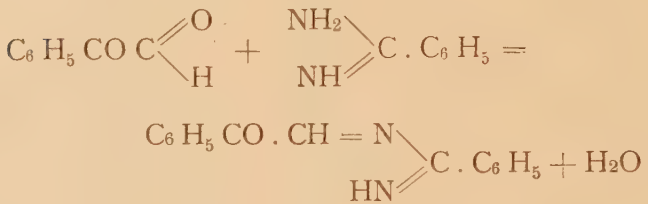


Die Konstitution dieser Verbindung wird durch Bildung eines Silbersalzes, die Basizität durch Bildung eines salzsauren Salzes und eines Platindoppelsalzes bewiesen.

Noch lebhafter als die Einwirkung von Benzaldehyd und Salicylaldehyd gestaltet sich die Reaktion zwischen Benzoylformaldehyd — $C_6H_5CO.CHO$

den ich nach Claissen aus Acetophenon[1] erhielt, und Benzamidin.

Es scheint demnach, dass eine elektronegative Gruppe mit der Aldehydgruppe in Bindung stehend, die Reaktion fördert:



Es hatte sich mithin das Phenacalbenzamidin gebildet, eine Verbindung, welche ich schon durch Einwirkung von Di-brom-acetophenon auf Benzamidin erhalten hatte.

Führt man an Stelle der Halogenatome eine andere negative Gruppe in den Methylrest des Ketons ein, z. B. die N . OH-Gruppe, so wird die Reaktion nicht in diesem Sinne unterstützt, weil Nitrosoketone rein sauren Charakter haben; es bildete sich in diesem Falle ein Salz.

Der einzige, in dieser Richtung unternommene Versuch wurde mit Nitrosoacetophenon

$$C_6H_5CO.CH:NOH$$

angestellt. Es entstand das entsprechende Salz des Benzamidins:

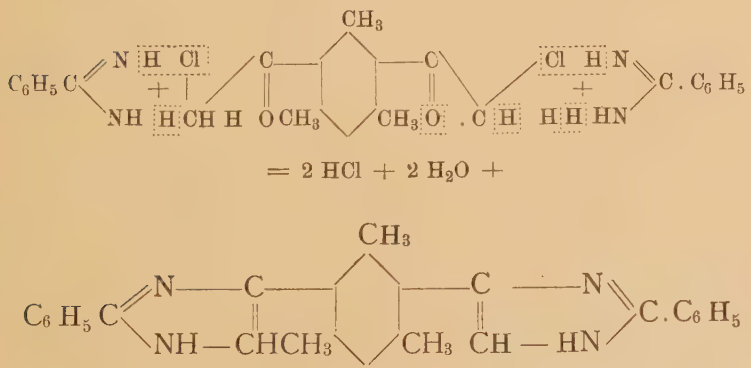
[1]) Berichte 22, 503, 2557 (1889).

Im Anschluss an die ausgeführten Versuche probierte ich, ein Halogenketon, das

Di-Chloracetyl-Mesitylen

$C_6 H . (CH_3)_3 . (CO . CH_2 Cl)_2$

das zwei Chloracetylreste im Kern enthielt, mit Benzamidin zu kondensieren, so dass nach folgendem Schema ein Imidbenzolderivat entstehen sollte, welches zwei Imidazolkerne, und zwar mit dem α-Kohlenstoffatom, mit dem Benzolrest in 1. 3. Stellung gebunden enthielte:



$$= 2\,HCl + 2\,H_2O +$$

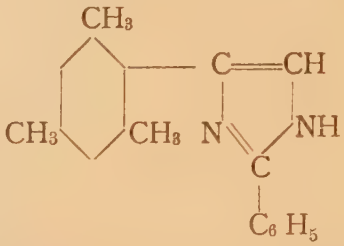
Die vielen in dieser Richtung unternommenen Versuche, auf welche ich im experimentellen Teil näher eingehe, führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat.

Auch als ich über das bereits dargestellte Kondensationsprodukt aus Chloracetylmesitylen

$C_6 H_2 (CH_3)_3 . CO . CH_2 Cl$

und Benzamidin, dem

μ-Phenyl-α 1. 3. 5. Trimethylphenyl-Imidazol welchem folgende Konstitution zukommt:



zu der gedachten Verbindung zu gelangen versuchte, erhielt ich nur ein negatives Resultat.

Die genaueren Angaben über diese Versuche finden sich im experimentellen Teil vorliegender Arbeit.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibrom-acetophenon.

$C_6H_5COCHBr_2$.

Nach Hunnius[1] giebt das Acetophenon in Schwefelkohlenstofflösung, mit zwei Molekülen Brom behandelt, ein gut krystallisierendes, bei 36—37° schmelzendes Dibromacetophenon.

Zur Darstellung desselben verfuhr ich folgendermassen.

20 g Acetophenon wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und alsdann aus einem Tropftrichter allmählich 54 g Brom unter Eiskühlung hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein rötlich gefärbtes Öl, das unter Wasser nach einiger Zeit erstarrte. Nach anhaltendem Waschen mit Wasser wurde die Masse mit Äther gelöst, der beim Verdunsten eine farblose, etwas nach Brom riechende, schön krystallisierende Substanz hinterliess, die bei 36° schmolz.

[1]) s. 195. 161; Berichte 10, 2010.

I. Phenacal-Benzamidin.

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N = CH.CO.C_6H_5.\end{matrix}$$

12 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt; alsdann wurde die Lösung mittelst Scheidetrichters von der Natronlauge getrennt. Zu der über Ätzkali getrockneten Lösung des Benzamidins wurden 4 g Dibromacetophenon gebracht. Nach kurzer Zeit machte sich eine ziemlich lebhafte Reaktion bemerkbar, das Gemisch begann sich unter Erwärmung zu trüben. Das Kölbchen wurde nun mit dem Rückflusskühler verbunden und zur Beendigung der Reaktion noch 3 Stunden mit schwacher Flamme erwärmt. Während des Erwärmens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbliche Krystallmassen ab, die sich beim Erkalten noch vermehrten. Diese krystallinische Masse wurde von der bräunlichen Lösung abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, um das gebildete bromwasserstoffsaure Benzamidin zu entfernen, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Nach der erfolgten krystallinischen Abscheidung wurde die Verbindung wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden reine weisse, derbe Krystalle erhalten, die sich schwer in absolutem Alkohol, fast gar nicht in Äther und Benzol lösten und bei 224° schmolzen.

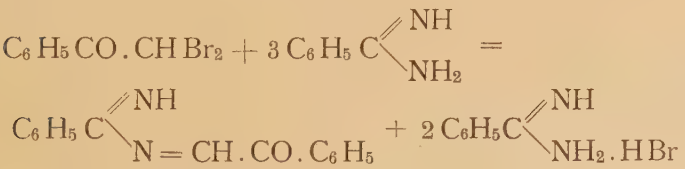
Die braune, stark nach Chloroform riechende Lösung wurde unter Anwendung von möglichst

wenig Wärme eingedunstet, alsdann tüchtig mit heissem Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und zur Befreiung von harzigen Beimengungen mit Kohle gekocht. Beim wiederholten Umkrystallisieren erhielt ich Krystalle von rein weisser Farbe, welche denselben, oben angegebenen Schmelzpunkt zeigten

Es muss bemerkt werden, dass die Abscheidung der Krystallkrusten nur in sehr konzentrierter Chloroformlösung erfolgte, in verdünnter Chloroformlösung fand keine Krystallbildung statt und es musste alsdann der Körper in der zweiten angegebenen Weise gewonnen werden.

Die Ausbeute ist beim Arbeiten mit konzentrierter Lösung befriedigender als beim Verwenden von verdünnten Lösungen, zumal auch dann der harzige Rückstand geringer wird.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



1. Kohlenwasserstoffbestimmungen:

Angewandte Substanz:	0,1500 g
Gefundene CO_2:	0,4170 g
Gefundenes H_2O:	0,0660 g

2. Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1460 g
reduz. Barometerstand:	730 mm
Temperatur:	18 ^{0}
Gefundene ccm N:	16 ccm

3. Kohlenwasserstoffbestimmung:

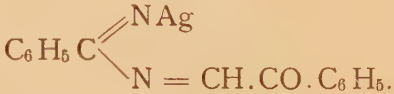
Angewandte Substanz: 0,1342 g
Gefundene CO_2: 0,3760 g
Gefundenes H_2O: 0,0640 g

4. Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1508 g
reduz. Barometerstand: 764 mm
Temperatur: 13°
Gefundene ccm N: 15,3 ccm

Berechnet		Gefunden:	
für $C_{15}H_{12}N_5O$	=	236 Molgew.	
76,27 % C		75,81 % C	76,41 % C
5,09 „ H		4,90 „ H	5,30 „ H
11,86 „ N		12,20 „ N	12,04 „ N
6,78 „ O			

Dass das Wasserstoffatom in der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist, bewies ich durch die Darstellung des Silbersalzes:



Ungefähr 1,5 g des Phenacalbenzamidins wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen einer konzentrierten, wässerigen ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt. Den ausfallenden weissen Körper saugte ich, vor Licht geschützt, ab und trocknete ihn auf der Thonplatte, nachdem ich ihn mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen hatte.

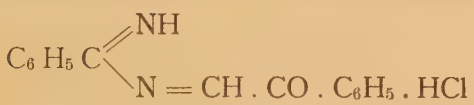
Das erhaltene Salz hatte keinen Schmelzpunkt und zersetzte sich bei längerem Stehen.

Silberbestimmung:

0,1644 g Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0518 g Ag.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2OAg$	Gefunden:
31,50 % Ag	31,86 % Ag.

Chlorwasserstoffsaures Phenacalbenzamidin.



Die Darstellung des chlorwasserstoffsauren Salzes des Phenacalbenzamidins, geschieht in der Weise, dass man eine alkoholische Lösung der Verbindung mit Äther versetzt und alsdann in diese Lösung ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffgases, einleitet. Das Einleiten setzt man etwa eine Viertelstunde hindurch fort und fügt dann noch etwas Äther hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der abfiltriert und auf der Thonplatte getrocknet wird. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in weissen Krystallen und schmilzt bei 310°. Die Chlorbestimmung des Salzes wurde mittelst Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden 0,1230 g des Salzes in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und mit

heissem Wasser übergossen und aufgekocht. Nun wurde mit Phenolphtaleïn, als Indikator, solange $^1/_{10}$ Normalnatronlauge hinzugefügt, bis auch nach wiederholtem Aufkochen die Rotfärbung nicht mehr verschwand.

0,1230 g Substanz brauchten zur Zersetzung 4,6 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Berechnet auf $C_{15}H_{12}N_2O \cdot HCl$	Gefunden:
13,34 % Cl	13,10 % Cl.

Das Chlorplatinat des Phenacal-Benzamidins.

$$\left[C_6H_5C \begin{matrix} \nearrow\!\!\!\nearrow NH \\ \searrow N = CH \cdot CO \cdot C_6H_5, HCl \end{matrix} \right]_2 PtCl_4$$

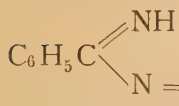
1 g des Phenacalbenzamidins löste ich in einer zur Lösung gerade erforderlichen Menge Alkohol und fügte soviel einer zehnprozentigen Platinchloridlösung zu, bis sich das Platinsalz auszuscheiden begann. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade noch wenig eingedunstet und bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Kryställchen aus, die abfiltriert, tüchtig mit Alkohol, Äther ausgewaschen und auf der Thonplatte getrocknet wurden.

Platinbestimmung:

0,2463 g Substanz gaben, im Tiegel geglüht, 0,0536 g Platin.

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_4O_2PtCl_6$	Gefunden:
22,02 % Pt.	21,76 % Pt.

Schwefelsaures Phenacalbenzamidin.



$$C_6H_5C(=NH)-N=CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5,\ H_2SO_4.$$

Die mit asolutem Alkohol bewirkte Lösung von 1 g des Phenacalbenzamidins wurde mit Äther im Überschuss versetzt und hierzu eine ätherische Lösung von konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Letztere wurde in der Weise bereitet, dass man in ein Reagenzglas zu drei Viertel Äther gab, 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzufügte und die Mischung tüchtig durchschüttelte.

Nach kurzer Zeit schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert und aus Alkohol-äther umkrystallisiert wurde.

Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1850 g
Gefundenes $BaSO_4$: 0,1240 g

Berechnet	Gefunden:
auf $C_{15}H_{14}N_2SO_5$	
9,58 % S.	9,22 % S.

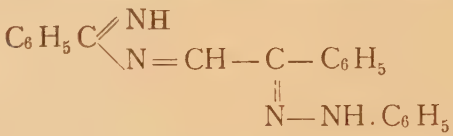
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1450 g
Barometerstand: 751 mm
Temperatur: 15°
Gefundene ccm N: 10,1 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{15}H_{14}N_2SO_5$	
8,38 % N.	8,06 % N.

Zum Beweise des Ketoncharakters des Phenacalbenzamidins stellte ich das

Phenylhydrazon des Phenacalbenzamidins



dar und zwar in folgender Weise:

2 Gramm des Phenacalbenzamidins wurden mit 10 Gramm frisch destilliertem Phenylhydrazin übergossen und bei gelinder Wärme eine Zeit lang der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Alsdann wurde die entstandene Lösung mit konz. Essigsäure versetzt, da sich noch keine Abscheidung bemerkbar machte, fügte ich bis zur Trübung Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit schied sich nun ein hellbrauner Niederschlag ab, der mit Wasser tüchtig ausgewaschen wurde. Das auf der Thonplatte getrocknete Hydrazon wurde in Alkohol gelöst und zur Reinigung mit Kohle behandelt; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich so feine gelbe Kryställchen, welche bei 181 ° schmolzen.

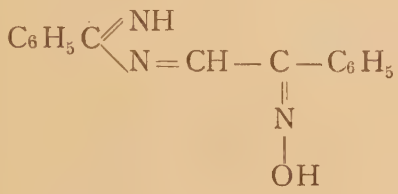
Das entstandene Phenylhydrazon des Phenacalbenzamidins war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Äther.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	0,1160 g
Barometerstand	742 mm
Temperatur	12 °
Gefundene ccm N	17,3 ccm

Berechnet	Gefunden:
für $C_{21}H_{18}N_4$	
17,27 % N.	17,17 % N.

So leicht wie es gelang, das Hydrazon darzustellen, so schlugen doch alle Versuche, das Oxim des Phenacalbenzamidins:



zu erhalten, fehl.

Zunächst versuchte ich die Bildung des Oxims zu erreichen, dass ich die alkoholische Lösung des Phenacalbenzamidins mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzte und die Mischung bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler erhitzte.

Zu diesem Zwecke wurden 10 Teile der Verbindung in der zehn- bis zwanzigfachen Menge gewöhnlichen Alkohols gelöst und dazu eine konzentrierte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1—1 1/2 Moleküle) und Ätznatron (4 1/2—6 Moleküle) gefügt. Da hierbei eine Trübung entstand, fügte ich noch etwas Alkohol hinzu und digerierte das Gemisch auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser klar blieb oder doch die entstandene Trübung durch einige Tropfen Natronlauge beseitigt wurde. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, filtriert und vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert.

Wohl schied sich hierbei ein weisser, krystallinischer Körper ab, der aber denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial aufwies. Auch mehrere ausgeführte Analysen wiesen auf die Identität mit dem angewandten Phenacalbenzamidin hin.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1340 g
Barometerstand:	743 mm
Temperatur:	14 °
Gefundene ccm N:	14 ccm

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,0957 g
Barometerstand:	731,64 mm
Temperatur:	13 °
Gefundene ccm N:	10 ccm

Berechnet		Gefunden:
für $C_{15}H_{13}N_3O$	=	227 Molgew.
18,50 % N		12,01 % N
		11,86 „ N

Ein weiterer Versuch, die Bildung des Oxims durch Erhitzen berechneter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin, Ätznatron und Phenacalbenzamidin in alkoholischer Lösung im Schiessrohr bei einer Temperatur von 120 ° zu erreichen, misslang mir, und war auch nicht von Erfolg gekrönt, als ich das Erhitzen 24 Stunden lang fortsetzte und die Temperatur bis auf 150 ° steigerte.

Auch als ich die Oximierung mit freiem Hydroxylamin auszuführen versuchte, indem dieses aus

dem salzsauren Hydroxylamin durch Zusatz der theoretischen Menge von wässeriger Sodalösung in Freiheit gesetzt wurde, gelangte ich zu keinem Resultate. Ebensowenig wurde die Bildung des Oxims beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung erreicht.

Hierbei arbeitete ich nach einer von H. Konte und R. Scholl in deren Abhandlung[1] „Über ω-Halogen-acetophenonoxime" angegebenen Vorschrift, indem ich 1 Molekül Phenacalbenzamidin und 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin in wenig Methylalkohol und Wasser in homogene Lösung brachte und nach fünfstündigem Stehen das Oxim mit Wasser auszufällen versuchte.

Einwirkung von Jodäthyl auf Phenacalbenzamidin.

Die Darstellung des Jodäthylates, dessen Zusammensetzung wohl der Formel

$$C_6H_5C\begin{cases}=NH.\,C_2H_5J\\ -N=CH-CO.\,C_6H_5\end{cases}$$

entsprechen dürfte, gelang mir erst nach den mannigfachsten Versuchen und war auch dann die Ausbeute sehr gering. Vor allem war die Herstellung eines reinen Produktes mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Zunächst versuchte ich die Anlagerung zu erreichen, indem ich die berechnete Menge (1 Molekül) des Phenacalbenzamidins in Alkohol löste, die

[1]) Berichte 1901. 1907.

berechnete Menge (1 Molekül) Jodäthyl zusetzte und alsdann am Rückflusskühler 2 bis 3 Stunden erwärmte. Da nach dieser Zeit eine Einwirkung noch nicht stattgefunden hatte, wiederholte ich den Versuch, erhitzte diesmal aber die Lösung 5 Stunden lang. Als ich dann das Reaktionsprodukt aus der alkoholischen Lösung ausfällte, erhielt ich wohl einen weissen Niederschlag, der sich aber bei näherer Untersuchung als das angewandte Phenacalbenzamidin erwies. Auch bei sechsstündigem, achtstündigem, zehnstündigem Erwärmen am Rückflusskühler gelang mir die Anlagerung nicht, immer erhielt ich das Ausgangsmaterial zurück, obwohl ich wegen der Flüchtigkeit des Jodäthyls das zufliessende Kühlwasser durch einen spiralig gewundenen Schlauch, der mit Eisstückchen gekühlt wurde, leitete.

Weiterhin wurde nun der Versuch gemacht, die Anlagerung durch Erhitzen im Schiessrohr zu erreichen. Zu diesem Ende beschickte ich ein Schiessrohr mit molekularen Mengen des Phenacalbenzamidins und des Jodäthylates in alkoholischer Lösung und erhitzte 12 Stunden im Bombenofen auf 120 °. Die Flüssigkeit im Rohre hatte nach dieser Zeit eine dunkelrotbraune Färbung angenommen, doch war beim Öffnen ein Druck nicht zu verspüren. Beim Fällen der auf dem Wasserbade etwas eingeengten Lösung mit Äther trat zunächst eine Trübung ein, alsdann setzten sich am Boden rote Öltröpfchen ab, die wohl beim Reiben mit dem Glasstabe fest wurden, aus denen sich

aber trotz Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther ein einheitlicher Körper nicht gewinnen liess. Bei einem weiteren Versuche löste ich das Phenacalbenzamidin in wasserfreiem Benzol, fügte alsdann die berechnete Menge Jodäthyls hinzu und erhitzte wiederum im Bombenofen auf 120 °. Aus dem rotbraun gefärbten Reaktionsprodukte versuchte ich mit Ligroïn das Anlagerungsprodukt auszufällen, doch gelang dies nur unvollkommen. Ich erhielt zum grössten Teile eine harzige Masse, die sich nicht weiter verarbeiten liess.

Nun versuchte ich, durch Arbeiten mit ganz wasserfreien Agentien zu dem Anlagerungsprodukt zu gelangen. Zu diesem Zwecke löste ich das Phenacalbenzamidin in wasserfreiem Alkohol und fügte alsdann die berechnete Menge Jodäthyl hinzu. Die Lösung wurde ins Schiessrohr eingeschlossen, und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die entstandene bräunliche Flüssigkeit engte ich auf dem Wasserbade ein und goss dieselbe dann in 100 ccm wasserfreien Äther. Jetzt schieden sich gelbliche, flockige Krystalle ab, die jodhaltig waren, doch einen unkonstanten Schmelzpunkt zeigten. Bei den ausgeführten Analysen wurde zu wenig Jod gefunden, es war also allem Anschein nach noch unverändertes Phenacalbenzamidin in den Krystallen enthalten.

Zu einem reinen Produkte gelangte ich erst, als ich das Phenacalbenzamidin in Methylalkohol löste, die berechnete Menge Jodäthyl hinzusetzte und 12 Stunden im Schiessrohr bei Wasserbadtemperatur

erhitzte. Die auf dem Wasserbade bis zur Hälfte des Volumens eingeengte Lösung wurde unter Umrühren in 100 ccm wasserfreien Äther gegossen. Aus dem Äther, der sich sogleich milchig trübte, schied sich bald eine ölige, gelbe Masse ab, welche durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe bald fest wurde. Zum Umkrystallisieren löste ich das Produkt in wenig Alkohol und fügte Äther hinzu, worauf sich das Jodäthylat in kleinen weissen Krystallen ausschied. Der Schmelzpunkt des Salzes war kein einheitlicher, es zersetzte sich bei 180°.

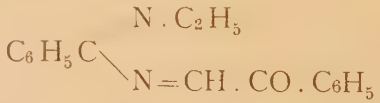
Jodbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1454 g

Gefundenes AgJ: 0,0862 g

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2OJ$	Gefunden:
32,40 % J.	32,03 % J.

Wurde das Jodäthylat nach dem Lösen in Alkohol mit chlorfreier Natronlauge wenig erwärmt und alsdann mit Wasser verdünnt, so schieden sich kleine Kryställchen aus, die bei 228° schmolzen. Allem Anschein nach ist hierbei die Verbindung



entstanden. Der geringen Ausbeute wegen konnte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. 0,1352 g gaben bei 750 ccm Druck und 20° Temperatur 12,2 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$	Gefunden:
10,40 % N.	10,18 %.

Bei weitem leichter als Jodäthyl lagerte sich Chloressigsäureäthylester an das Phenacalbenzamidin an, indem sich hierbei wohl folgende Verbindung zu bilden scheint:

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\,.\,CH_2\,.\,Cl\,.\,COO\,.\,C_2H_5\\ -N=CH\,.\,CO\,.\,C_6H_5.\end{matrix}$$

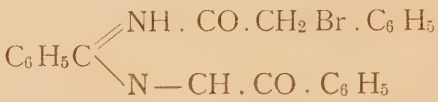
Zu einer Auflösung von 1 g des Phenacalbenzamidins in absolutem Alkohol wurden 0,5 g Chloressigsäureäthylester gegeben und die Lösung 2 Stunden am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Hierbei wurde, wie bei den Versuchen zur Gewinnung des Jodäthylates, das zufliessende Kühlwasser mit Eis gekühlt. Die erkaltete, klare Lösung versetzte ich alsdann mit wasserfreiem Äther bis zur eben beginnenden Trübung, verschloss das Kölbchen gut und stellte es bei Seite. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich am Boden des Gefässes kleine, weisse Kryställchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren mit Alkohol und Äther einen Schmelzpunkt von 235 ° zeigten. Dieselben lösten sich leicht in verdünntem, schwerer in absolutem Alkohol und in Äther und waren unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,1076 g
Gefundenes Ag Cl:	0,0490 g

Berechnet	Gefunden:
für $C_{19}H_{19}N_2O_3Cl$	
11,00 % Cl.	11,27 % Cl.

Eine Anlagerung von Bromacetophenon dagegen, wobei ich zu der Verbindung



zu gelangen dachte, gelang mir nicht, obwohl ich den Versuch im Schiessrohr zu wiederholten Malen ausführte und zuerst 12 Stunden auf 120 °, später 12 Stunden auf 150 ° erhitzte. Beim Ausfällen der erhaltenen gelblichen Lösung mit wasserfreiem Äther schieden sich weisse Flocken ab, die aus Alkoholäther umkrystallisiert keinen Gehalt an Brom zeigten und durch den Schmelzpunkt auf das Ausgangsmaterial hinwiesen.

Die Darstellung des Phenacalbenzamidins gelang mir auch, indem ich statt Dibromacetophenon Dichlormethylphenylketon in Anwendung brachte. Zur Darstellung des fraglichen Ketons benötigte ich

Di-chlor-acetyl-chlorid.

$CHCl_2COCl$

welches ich mir auf folgendem Wege bereitete.

200 g Dichloressigsäure wurden mit 62,2 g Phosphortrichlorid mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann das Reaktionsprodukt fraktioniert. Die bei 107—110° übergehenden Teile stellten reines Dichloracetyl-

chlorid dar, eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch besitzt.

Die Darstellung des Dichlor-methyl-phenyl-ketons. $C_6H_5CO\,CHCl_2$

lässt sich auf verschiedenen Wegen erreichen; so durch Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon, oder auch durch Chlorieren von Acetophenon in Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid. Nach einer von Gautier[1] angegebenen Vorschrift verfuhr ich wie folgt.

14 g Dichloracetylchlorid wurden mit 10 g wasserfreiem Benzol und 15 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff in einen trockenen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und dazu allmählich 15 g fein gepulvertes, getrocknetes Aluminiumchlorid gegeben. Es entstand zunächst eine gallertartige Masse, die bei weiterem Zusatze von Aluminiumchlorid allmählich dünnflüssig wurde und sich braun färbte. Nach beendetem Eintragen des Aluminiumchlorids wurde das Reaktionsprodukt noch einige Zeit sich selbst überlassen. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen verjagt und das zurückbleibende, bräunliche Öl langsam in kaltes Wasser, in welches sich Eisstücke befanden, eingetragen. Das Öl, welches sich dann auf dem Wasser abschied, wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, die bräunliche, ätherische Lösung wurde 12 Stunden über Chlor-

[1]) s. ch. [6] 14. 388.

calcium getrocknet, nach dieser Zeit abfiltriert und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende braune, ölige Masse wurde der Destillation im Vakuum unterzogen, wobei bei einem Drucke von 18 mm und 145° Temperatur eine klare, dicke, gelbe Flüssigkeit überging.

Bei der Chlorbestimmung fand ich einen Gehalt von 13,12 % Cl. Berechnet für C_8H_8OCl 13,20 % Cl.

Die Einwirkung von Di-chlor-methyl-phenyl-keton auf Benzamidin

vollzieht sich, analog der Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin, nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_6H_5CO\,.\,CHCl_2 =$$

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\,.\,HCl\end{matrix} + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH\,.\,CO\,C_6H_5\end{matrix}$$

Zur Darstellung der Verbindung wurde aus 10 g salzsaurem Benzamidin die freie Base in bereits beschriebener Weise mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zu der mit Ätzkali getrockneten Chloroformlösung des Benzamidins brachte ich 3 g des Di-chlor-methyl-phenyl-ketons und erwärmte das Gemisch am Rückflusskühler. Nach kurzem Erwärmen machte sich der Beginn der Reaktion durch Trübung der Lösung und Abscheidung von Wasser bemerkbar. Zur Beendigung der Einwirkung wurde das Er-

wärmen 3 Stunden lang fortgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war zwar nicht, wie bei der Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin, eine Krystallabscheidung eingetreten, doch hatte sich die Trübung des Gemisches bedeutend vermehrt. Das Reaktionsprodukt wurde nun auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit, mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Benzamidins wiederholt ausgewaschen und alsdann auf Thonplatten die zähe, braune Masse getrocknet. So wurden spröde, gelbbraune Stücke erhalten, die in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Kohle behandelt wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten Krystalle, die bei 224° schmolzen und dieselben Lösungsverhältnisse zeigten wie die aus Dibromacetophenon und Benzamidin dargestellten.

Auch die ausgeführten Analysen ergaben, dass sich hier Phenacalbenzamidin gebildet hatte.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1031 g
Barometerstand:	747,70 mm
Temperatur:	14°
Eudiometer, ccm N:	10,8 ccm

Berechnet		Gefunden:
für $C_{15}H_{12}N_2O$	=	236 Molgew.
11,86 % N.		12,09 % N.

Darstellung von Methyl-Tolyl-Keton.

$C_6H_4CH_3COCH_3$.

25 g Toluol und 25 g Acetylchlorid wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 20 g wasserfreiem

Schwefelkohlenstoff gemischt. Zu dieser Mischung wurden in kleinen Portionen 25 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in einer Zeit von einer Stunde hinzugefügt und das Eintragen nach Möglichkeit im direkten Sonnenlichte vorgenommen.

Das Reaktionsprodukt setzte sich als braune, ölige Masse zu Boden und wurde nach Verlauf von 12 Stunden in kaltem, mit Eisstücken versetztem Wasser abgetötet. Das auf dem Wasser schwimmende grünliche Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung 12 Stunden über Chlorcalcium getrocknet. Nach dieser Zeit wurde der Äther abdestilliert und das Keton bei gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen. Bei 226° ging dasselbe als eine gelbe Flüssigkeit von scharfem, beissenden Geruch über.

Die Darstellung des Di-brom-methyl-tolyl-Ketons

$CH_3 . C_6 H_4 CO . CH Br_2$

ist zuerst von Michaelis ausgeführt worden.[1] Später hat auch Claus[2] dasselbe dargestellt. Nach einer bei letzterem angegebenen Vorschrift erfuhr ich wie folgt.

5 g des Methyl-toluyl-Ketons wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 12 g Brom, das ich aus einem Tropftrichter langsam hinzufliessen liess, bromiert bei Anwendung des direkten Sonnenlichtes. Hierbei trat Erwärmung und lebhafte Entwicklung

[1]) Berichte 1882, XV. 1. 186.
[2]) J. pr. [2] 41, 401.

von Bromwasserstoffsäure ein und das Gemisch färbte sich braun. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Dibromid in gelben Krystallen aus, die nach wiederholtem Behandeln mit Thierkohle und mehrfachen Umkrystallisieren aus heissem Alkohol rein weiss erhalten wurden und bei 100 ° schmolzen.

Brombestimmung:

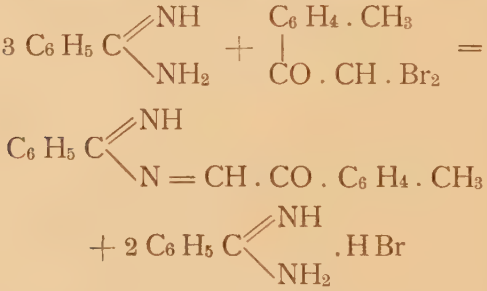
Berechnet für $C_9 H_8 O Br_2$ =	Gefunden:
54,80 %	55,00 % Br.

II. Tolazal-Benzamidin.

Aus 10 g salzsaurem Benzamidin gewann ich durch Abscheiden mit Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform nach bereits angegebener Methode die freie Base, gelöst in Chloroform. Zu dieser Chloroformlösung brauchte ich 4,3 g Dibrommethyltolylketon und begann alsdann die Lösung im Erlenmeyer'schen Kolben am Rückflusskühler gelinde zu erwärmen. Nach einiger Zeit färbte sich die vorher fast farblose Lösung gelb und begann sich zu trüben. Bei fortgesetztem Erwärmen machten sich allmählich gelbe, krystallinische Ausscheidungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit bemerkbar. Nach Verlauf von drei Stunden konnte die Reaktion als beendet angesehen werden und das Kölbchen wurde mit dem Reaktionsprodukt zum Abkühlen und zur weiteren Beförderung der Krystallabscheidung in eine Kältemischung gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden von der

Chloroformlösung abfiltriert, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und dann im verdünntem Alkohol gelöst. Nach längerem Kochen mit Thierkohle und nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten weisse Krystallblättchen, die einen Schmelzpunkt von 254 ° zeigten, unlöslich in kaltem wie heissen Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol und in Äther waren.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1.

Angewandte Substanz:	0,1065 g
Gefundene CO_2:	0,2996 g
Gefundenes H_2O:	0,0530 g

2.

Angewandte Substanz:	0,1474 g
Gefundene CO_2:	0,4176 g
Gefundenes H_2O:	0,0696 g

Stickstoffbestimmungen:

1.

Angewandte Substanz:	0,1190 g
Barometerstand:	755 mm
Temperatur:	15 °
Gefundene ccm N:	11,8 ccm

2.

Angewandte Substanz: 0,1186 g
Barometerstand: 762 mm
Temperatur: 15 °
Gefundene ccm N: 11,5 ccm

Berechnet auf $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden: I.	II.
76,80 % C	76,72 % C	77,26 % C
5,60 „ H	5,53 „ H	5,24 „ H
11,20 „ N	11,53 „ N	11,27 „ N

Wie bei dem Phenacalbenzamidin, so war auch beim Tolacalbenzamidin das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metall ersetzbar. Zum Beweise wurde auch hiervon das Silbersalz

dargestellt. 0,5 g des Tolacalbenzamidins wurden in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen einige Tropfen Ammoniak und konzentrierter Silbernitratlösung hinzugefügt. Der voluminöse, weisse Niederschlag wurde am Büchnerschen Trichter abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Trockenschranke bei einer Temperatur von 70—90 ° getrocknet.

Das Silbersalz hatte keinen Schmelzpunkt und zersetzte sich beim Aufbewahren.

Silberbestimmung:

0,1022 g Substanz ergaben, im Tiegel geglüht, 0,0303 g Ag.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}N_2OAg$	
$Ag = 30{,}25\ \%$	$Ag = 29{,}64\ \%$

Chlorwasserstoffsaures Tolazalbenzamidin.

1 Gramm des Tolazalbenzamidins wurde in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols gelöst und die Lösung mit wasserfreiem Äther versetzt. Alsdann wurde ein Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases in die Flüssigkeit eingeleitet. Dieselbe begann sich zunächst zu trüben: die Abscheidung des salzsauren Salzes trat erst nach weiterem Zusatz von Äther ein. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde das abgeschiedene Salz auf einem Filter gesammelt, getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten weisse Krystallblättchen, die bei 315 ° schmolzen.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,1224 g

Gefundenes Ag Cl: 0,0638 g

Berechnet	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}N_2OCl$	
13,08 % Cl	12,90 % Cl.

Das Chloroplatinat des Tolazalbenzamidins.

$$\left[C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.CO.C_6H_4.CH_3.HCl\end{matrix}\right]PtCl_4$$

Zu einer konzentrierten Auflösung von 1,0 g des salzsauren Tolacalbenzamidins in absolutem Alkohol wurde soviel einer 10prozentigen Platinchloridlösung gegeben, bis sich eine Ausscheidung bemerkbar machte. Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade noch etwas eingeengt worden war, schieden sich kleine, goldgelbe Kryställchen aus, die abgesaugt und getrocknet wurden.

Platinbestimmung:

0,0392 g Substanz gaben nach dem Glühen im Tiegel 0,0080 g Platin.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{32}H_{30}N_4O_2PtCl_6$	
20,30 % Pt	20,40 % Pt.

Schwefelsaures Tolacalbenzamidin.

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.CO.C_6H_4.CH_3H_2SO_4\end{matrix}$$

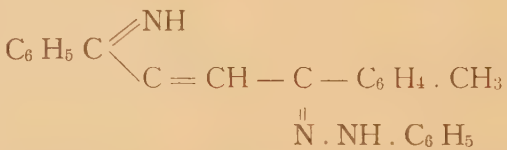
Zu einigen Kubikcentimetern wasserfreien Äthers gab ich wenige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, schüttelte das Ganze gut um und goss den angesäuerten Äther von der überschüssigen Schwefelsäure ab. Den so behandelten Äther fügte ich tropfenweise zu einer alkoholischen Lösung des Tolacalbenzamidins.

Sofort schied sich das schwefelsaure Salz aus und wurde dann aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz schmilzt bei 270°.

Schwefelbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,1287 g
Gefundenes $BaSO_4$: 0,0902 g

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2SO_5$	Gefunden:
9,20 % S	9,62 % S.

Wie vom Phenacalbenzamidin, so gelang es auch vom Tolacalbenzamidin nicht, das Oxim darzustellen, wogegen die Darstellung des Phenylhydrazones:



zum Beweise des Ketoncharakters der Verbindung leicht erreicht wurde.

1 g des Tolacalbenzamidins wurde in einem Becherglase mit 5 g Phenylhydrazin übergossen und die Lösung mehrere Stunden lang bei mässiger Wärmezufuhr der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Dann wurde konzentrierte Essigsäure hinzugefügt und destilliertes Wasser in geringem Überschusse, wobei sich das Hydrazon in braunen Flocken abschied. Nach genügendem Auswaschen mit Wasser wurde mit Kohle behandelt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Das entstandene Hydrazon schmilzt bei 176°.

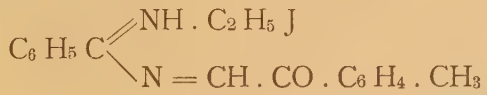
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1294 g
Barometerstand:	752 mm.
Temperatur:	15°
Gefundene ccm N:	18 ccm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4$	Gefunden:
16,44 % N	16,11 % N.

Einwirkung von Jodäthyl auf Tolacalbenzamidin.

Auch die Darstellung des Jodäthylates des Tolacalbenzamidins



glückte mir erst nach mehrfachen Versuchen.

Bei den ersten Versuchen hatte ich die Anlagerung durch mehrstündiges Erwärmen der in Alkohol gelösten Tolacalverbindung mit der auf molekulare Mengen berechneten Gramm Jodäthyl am Rückflusskühler zu erreichen mich bemüht, doch erhielt ich nach dem Ausfällen mit Äther das Ausgangsmaterial zurück. Auch mehrfache Versuche, durch Erhitzen im Schiessrohr auf 120° die gewünschte Verbindung zu erhalten, schlugen fehl, ich erhielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Versetzen mit Äther eine braune, harzige Masse abschied. Ein einheitlicher Körper liess sich daraus nicht gewinnen.

Zum Ziele gelangte ich erst, als ich mit gänzlich wasserfreiem Material arbeitete. Molekulare Mengen des Jodäthylates und des Tolacalbenzamidins wurden in möglichst geringer Menge wasserfreien Alkohols gelöst, ins Schiessrohr eingeschlossen und im Wasserbade 24 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit gelang es mir, aus der rötlich gefärbten, alkoholischen Flüssigkeit durch Ausfällen mit wasserfreiem Äther das gesuchte Jodäthylat abzuscheiden. Es stellte so ein gelbliches Krystallmehl dar, welches nach mehrmaligem Auflösen in absolutem, wasserfreien Alkohol und Ausfällen mit wasserfreiem Äther rein weiss erhalten wurde. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Jodäthylates lag bei 218 °.

Jodbestimmungen:

1.

Angewandte Substanz: 0,1207 g
Gefundenes Ag J: 0,0707 g

2.

Angewandte Substanz: 0,1079 g
Gefundenes Ag J: 0,0726 g

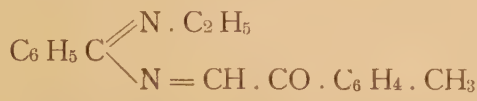
Berechnet	Gefunden:
für $C_{18} H_{19} O N_2 J =$	
31,28 % J	31,64 % J
	31,35 % J.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1080 g
Barometerstand: 757 mm
Temperatur: 26 °
Gefundene ccm N: 7,2 ccm

Berechnet	Gefunden:
für $C_{18}H_{19}ON_2J$	
6,9 % N	7,30 % N.

Die Abspaltung des Jodwasserstoffs vom Jodäthylate, wobei die Verbindung:



erhalten wurde, führte ich wie folgt aus. Das Jodäthylat löste ich in Alkohol und zu der Lösung fügte ich eine wässerige Lösung von chlorfreier Natronlauge, die ich mir zu diesem Zwecke durch Eintragen von metallischem Natrium in Wasser dargestellt hatte. Alsdann wurde wenig erwärmt und bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt.

Nach einiger Zeit hatten sich weisse Kryställchen abgeschieden, welche abfiltriert, ausgewaschen und und umkrystallisiert wurden. Dieselben schmelzen bei 257 °.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1220 g
Temperatur:	21 °
Barometerstand:	755 mm
Gefundene ccm N:	11 ccm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{18}H_{18}N_2O$	
N = 10,17 % N	N = 10,19 % N.

Zu derselben Verbindung gelangte ich auf folgendem Wege.

In einem Erlenmeyer'schen Kolben wurde molekulare Mengen vom Silbersalz der Tolacalverbindung und Jodäthyl in wasserfreiem Alkohol gelöst und vorsichtig am Rückflusskühler erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich Jodsilber ab und die Lösung wird gelblich. Die Reaktion geht hierbei folgender Massen vor sich:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\,Ag\\ \diagdown N = CH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}J\\ |\\ C_2H_5\end{matrix} =$$

$$AgJ + C_2H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N\,C_2H_5\\ \diagdown N = CH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,CH_3\end{matrix}$$

Nach dreistündigem Erwärmen filtrierte ich das ausgeschiedene Jodsilber ab und fällte die Verbindung durch Wasser aus der alkoholischen Lösung. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich weisse Kryställchen, die ebenfalls bei 257° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz;	0,1229 g
Temperatur:	27°
Barometerstand:	745 mm
Gefundene ccm N:	11,5 ccm

Berechnet	Gefunden:
für $C_{18}H_{18}N_2O$	
N = 10,17 %	N = 10,11 %.

Die Einwirkung von Bromessigsäureäthylester $CH_2Br\,.\,COOC_2H_5$ führte ganz glatt zu dem Anlagerungsprodukt:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\,.\,CH_2Br\,.\,COO\,.\,C_2H_5\\ \diagdown N = CH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}$$

1 g des Tolacalbenzamidins wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Bromessigsäureäthylester gegeben. Das Gemisch erwärmte ich drei Stunden am Rückflusskühler, wobei in schon beschriebener Weise die Kühlmasse über Eisstücke geleitet wurde.

Nach beendeter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt aus der alkoholischen Lösung mit Äther ausgefällt und wurde nach dem Umkrystallisieren aus wasserfreiem Alkohol und Äther als weisses Krystallpulver erhalten. Es schmilzt bei 285 °.

Brombestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1780 g

Gefundenes Ag Br: 0,0820 g

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20} H_{21} N_2 O_3$	
Br = 19,18 % Br	19,55 % Br.

Als Ausgangsmaterial für die nun folgenden Verbindungen diente mir das Analoge des Benzamidins, das salzsaure p-Tolenylamidin, welches ich mir nach einer von G. Glock[1] angegebenen Methode wie folgt darstellte.

Zunächst stellte ich nur aus p-Toluidin, welches ich mit konzentrierter Salzsäure und Wasser bis zur Lösung erhitzte, und dann unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zusetzte, eine Diazotoluolchloridlösung her. Nach der Sandmeyerschen Reaktion führte ich dann dieselbe unter Anwendung einer Kupfersulfatlösung mit Cyankaliumlösung in

[1]) Berichte 1888, 21. II 2656.

das Nitril über, welches ich aus dem Reaktionsprodukt mit Wasserdampfdestillation in guter Ausbeute als gelbe, krystallinische Masse erhielt. Der so erhaltene Tolunitril, das ich zur weiteren Reinigung noch der Destillation unterzog, trocknete ich im Exsikkator vollständig und löste dann in einem Kolben 150 g davon in 65 g wasserfreiem Äther und 40 g Äther. In die Lösung wurden unter Kühlung 100 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet, was nach mehrstündigem Einleiten erreicht war. Die wasserhelle Flüssigkeit wurde etwas abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung erstarrte zu einem Krystallbrei, der zur Entfernung von noch unveränderten Spuren p-Tolunitrils mit wasserfreiem Benzol ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure und Natriumhydrat getrocknet wurde.

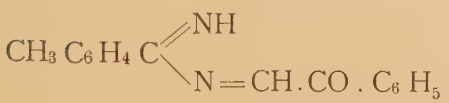
$$CH_3 . C_6 H_4 C N + C_2 H_5 OH + H Cl =$$

$$CH_3 . C_6 H_4 . C\begin{matrix} \diagup\!\!= NH \\ \diagdown O . C_2 H_5 . H Cl . \end{matrix}$$

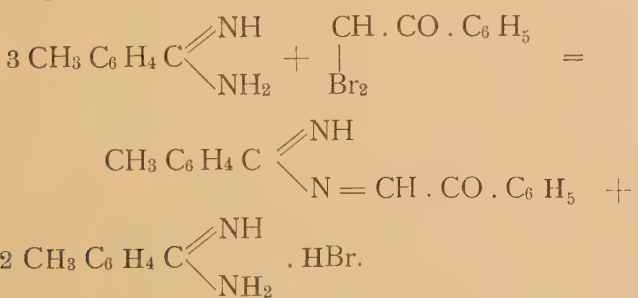
Zur Überführung des salzsauren p-Tolenyl-imidoäthers in p-Tolenylamidin trug ich ersteren in kleinen Portionen in ungefähr 800 g wasserfreies, alkoholisches Ammoniak ein, wobei zunächst ein starker Niederschlag von Chlorammonium entstand. Da sich die Flüssigkeit während der Operation zu stark erwärmte, so musste eine Weile unterbrochen und abgekühlt werden. Nach beendetem Eintragen blieb das Gemisch noch einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen, um die Lösung des Chlorammoniums, d. h. die vollständige Umsetzung des Imidoäthers in das salzsaure

Salz des p-Tolenylamidins herbeizuführen. Dann wurde das überschüssige, alkoholische Ammoniak abdestilliert und das zurückbleibende salzsaure p-Tolenylamidin aus Wasser umkrystallisiert. Es bildete so weisse Krystalle, die bei 213° schmolzen, in Alkohol und Wasser leicht, in Äther und Benzol unlöslich waren.

Phenacal-p-Tolenylamidin.



Bei der Einwirkung von Dibromacetophenon auf p-Tolenylamidin spielt sich derselbe chemische Vorgang ab wie bei der Reaktion zwischen Dibrom-acetophenon und Benzamidin:



5 g salzsaures p-Tolenylamidin wurden in Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gebracht und mit Natronlauge ausgefällt, worauf die freie Base mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zu der getrockneten ätherischen Lösung wurde 2,8 g Dibrom-acetophenon gebracht und das Kölbchen mit dem

Rückflusskühler verbunden. Es trat sofort eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, welche sich in starker Erwärmung der Lösung und Wasserabscheidung bemerkbar machte. Der Äther begann zu sieden und das Gemisch trübte sich stark.

Nachdem erste die heftige Einwirkung vorüber war, wurde das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden mit kleiner Flamme am Rückflusskühler erwärmt. Alsdann wurde der Äther verdunstet und Chloroform zugesetzt. Bei nochmaligem Erwärmen am Rückflusskühler schied sich das Reaktionsprodukt in weissen Kryställchen ab. Dieselben wurden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Sie lösten sich leicht in Alkohol und Äther, waren schwer löslich in Benzol und unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 220°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1136 g
Gefundene CO_2:	0,3199 g
Gefundenes H_2O:	0,0543 g

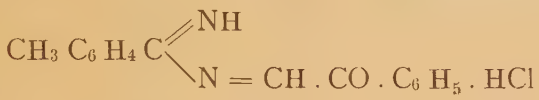
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1170 g
Barometerstand:	757 mm
Temperatur:	21°
Gefundene ccm N:	12 ccm

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
77,12 % C	76,80 % C
11,24 „ N	11,62 „ N
5,22 „ H	5,31 „ H

Die Darstellung des

salzsauren Salzes des Phenacal-p-Tolenylamidins



geschieht in derselben Weise, wie bei dem entsprechenden Phenacal-benzamidin angegeben ist.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet dasselbe weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 285 ° liegt.

Chlorbestimmung:

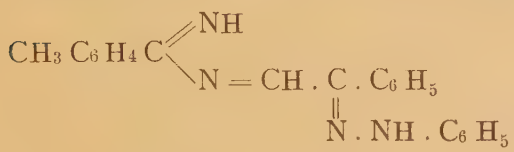
Angewandte Substanz: 0,1700 g

Gefundenes Ag Cl: 0,0884 g

Berechnet für $C_{16} H_{15} N_2O Cl$:	Gefunden:
12,39 % Cl	12,82 % Cl

Auch das

Hydrazon des Phenacal-p-Tolenylamidins



gewann ich in ähnlicher Weise wie das Phenylhydrazon des Phenacalbenzamidins, nur musste ich das Phenylhydrazin längere Zeit auf das Phenacal-p-Tolenylamidin einwirken lassen und die Reaktion durch mässiges Erwärmen unterstützen.

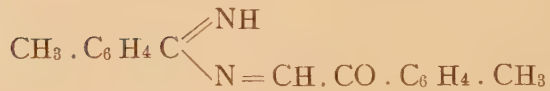
Das Umkrystallisieren des Produktes gelang mir nur unvollkommen. Es schmilzt bei 160 °.

Stickstoffbestimmung:

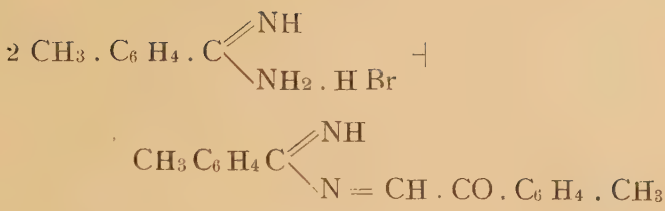
Angewandte Substanz:	0,1382 g
Barometerstand:	751 mm
Temperatur:	16 °
Gefundene ccm N:	20 ccm

Berechnet für $C_{22} H_{20} N_4$:	Gefunden:
16,47 % N	15,59 % N

Tolacal-p-Tolenylamidin.



Zur Darstellung dieser, dem Tolacalbenzamidin analogen Verbindung wurden 5 g p-Tolenylamidin in Wasser gelöst, die freie Base durch Natronlauge ausgeschieden und mit Äther aufgenommen. Zu dieser ätherischen Lösung der freien Base, welche mit Ätzkali getrocknet worden war, brachte ich 3 g Dibrommethyltolylketon, und erhitzte das Gemisch am Rückflusskühler. Wie bei dem vorher beschriebenen Versuche trat zunächst die Reaktion ohne Wärmezufuhr nach wenigen Minuten ein; die Lösung trübte sich stark und der Äther begann zu sieden. Die Reaktion vollzieht sich hierbei nach folgender Gleichung:



Nach Beendigung der ersten, lebhaften Einwirkung führte ich die Umsetzung durch mehrstündiges, gelindes Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende, verjagte den Äther alsdann auf dem Wasserbade und löste den Rückstand unter Erwärmen in Chloroform auf, wobei sich das Reaktionsprodukt in weissen Kryställchen abschied. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigen dieselben einen Schmelzpunkt von 240°, sind leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1129 g
Gefundene CO_2:	0,3210 g
Gefundenes H_2O:	0,0698 g

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,0822 g
Barometerstand:	757 mm
Temperatur:	20°
Gefundene ccm N:	75 ccm

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
77,28 % C	77,54 % C
6,06 „ H	10,40 „ N
10,60 „ N	6,27 „ H

Das salzsaure Salz des Tolacal-p-Tolenylamidin,

welches in beschriebener Weise dargestellt wurde, schmilzt bei 305 ° und krystallisiert aus Alkohol in weissen Krystallen.

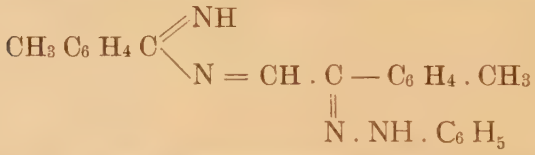
Chlorbestimmung:

In Anwendung gebrachte Substanz: 0,1452 g
Gefundenes Ag Cl: 0,0682

Berechnet	Gefunden:
für $C_{17}H_{17}ON_2Cl$:	
11,81 % Cl	11,60 % Cl

Zum Beweise des Ketoncharakters würde auch das

Phenylhydrazon des Tolacal-p-Tolenylamidins



analog wie das Phenylhydrazon des Tolacalbenzamidins dargestellt.

Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 115 °.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,0742 g
Barometerstand: 756 mm
Temperatur: 20 °
Gefundene ccm N: 10,2 ccm

Berechnet	Gefunden:
für $C_{23}H_{22}N_4$:	
15,80 % N	15,63 % N.

Verschiedene Versuche, die unternommen wurden, aus dem Phenacal- resp. Tolacalbenzamidin ringförmige Verbindungen zu erhalten, ergaben bisher negative Resultate. Ich will die diesbezüglichen Versuche kurz beschreiben.

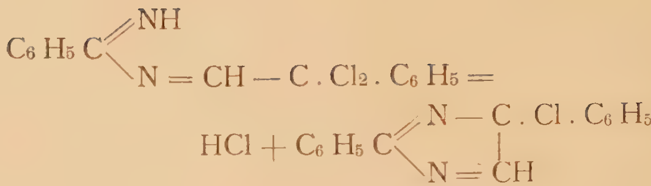
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenacalbenzamidin.

2 g des Phenacalbenzamidins wurden in einem Mörser in vollkommen trockenem Zustande mit der dreifachen Menge Phosphorpentachlorid angerieben und das Gemisch alsdann in einem trocknen Kölbchen drei Stunden der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Gemisch in kleinen Portionen in kaltes Wasser eingetragen. Das Reaktionsprodukt setzte sich hierbei erst ölig zu Boden und wurde dann nach einiger Zeit fest. Die fest gewordene, gelbe Masse wurde abfiltriert und auf dem Thonteller getrocknet, alsdann wiederholt in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurde ein Krystallmehl erhalten, das keinen Schmelzpunkt zeigte, sondern sich bei 300° zersetzte.

Ich nehme an, dass hierbei die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen würde:

$$\text{I.}\quad C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH.CO.C_6H_5\end{matrix} + PCl_5 =$$

$$POCl_3 + C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH.C.Cl_2.C_6H_5\end{matrix}$$

II. 

Die ausgeführten Analysen wiesen jedoch darauf hin, dass ein chlor- und stickstoffärmeres Produkt entstanden war.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1080 g
Gefundenes Ag Cl: 0,0440 g

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:
13,9 % Cl	10,08 % Cl

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise angestellt, dass das Phenacalbenzamidin mit dem Phosphorpentachlorid zusammen im Ölbade acht Stunden auf 140° erhitzt wurde. Hierbei resultierte, nachdem das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen worden war, eine dunkelgelbe Substanz, die sich schwer aus Alkohol umkrystallisieren liess und dann trotz Kochen mit Thierkohle gelb blieb. Einen Schmelzpunkt zeigte die Substanz nicht, sondern sie zersetzte sich bei 300°.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1537 g
Gefundenes Ag Cl: 0,0620 g

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2Cl$ =	Gefunden:
13,9 % Cl	9,97 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,0830 g
Barometerstand:	754 mm
Gefundene ccm N:	6 ccm
Temperatur:	15 °

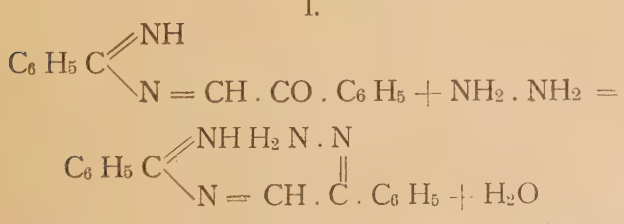
Berechnet für $C_{15} H_{11} N_2 Cl$:	Gefunden:
10,9 % N	8,4 % N

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacalbenzamidin.

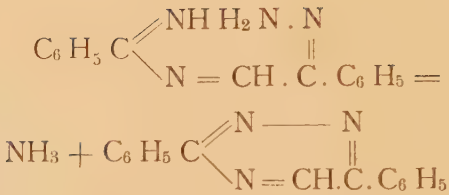
Molekulare Mengen des Phenacalbenzamidins und Hydrazinhydrates wurden unter Hinzufügung von wasserfreiem Äther in ein Schiessrohr eingeschlossen und zwölf Stunden auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich Ammoniakgeruch bemerkbar, doch gelang es mir nicht, aus dem Einwirkungsprodukt eine Verbindung zu isolieren. Es erblieb eine harzige Masse, die sich nicht weiter verbreiten liess. Mochte ich die Temperatur des Schiessofens bis auf 250° steigern, oder bis zu 150° herabgehen, mochte ich die Einwirkung 24 Stunden hindurch fortsetzen oder schon nach 6 Stunden abbrechen, immer gelangte ich zu demselben negativen Resultate.

Die Einwirkung hatten wir uns im Sinne folgender Gleichungen verlaufend gedacht:

I.

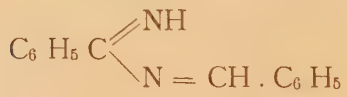


II.



Wie Dibromketone der Zusammensetzung R . CO . CH. Br_2 leicht unter Austritt zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure auf Benzamidin unter Bildung von Phenacal- resp. Tolacal-Amidin einwirken, so reagieren auch einige aromatische Aldehyde mit Benzamidin unter Wasseraustritt und Bildung des entsprechenden substituierten Benzamidins.

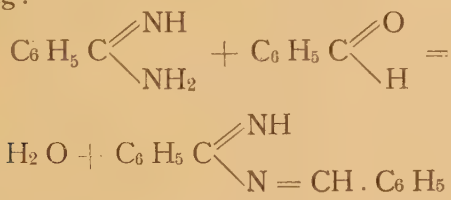
Benzal-Benzamidin.



10 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, durch Versetzen mit Natronlauge das Benzamidin in Freiheit gesetzt und dieses mit ungefähr 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Zu dieser Lösung wurden 2,3 g frisch destillierter Benzaldehyd, der mit der doppelten Menge Chloroform vermischt worden war, gegeben, und die Mischung zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Beginn der Reaktion macht sich durch Gelbfärben der Lösung bemerkbar. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform auf dem Wasser-

bade verjagt und das zurückbleibende gelbe Öl tüchtig mit Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab. Zum Entfernen der letzten Spuren von Benzaldehyd wurde die Masse längere Zeit mit Wasser ausgekocht, alsdann in Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Aus Alkohol erhält man das Benzalbenzamidin in kleinen Nädelchen, aus Benzol scheiden sich wasserhelle Nadeln aus, die bei 175° schmelzen.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1295 g
Gefundene CO_2: 0,3852 g
Gefundenes H_2O: 0,0680 g

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
80,78 % C	81,12 % C
5,75 „ H	5,83 „ H

Kohlenwasserstoffbestimmung (nach dem Messinger'schen Verfahren):

Angewandte Substanz: 0,1397 g
Gefundene CO_2: 0,4138 g

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
80,78 % C	80,78 % C.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1484 g
Temperatur: 22 °
Barometerstand: 745 mm
Gefundene ccm N: 18,4 ccm

Berechnet für $C_{14} H_{12} N_2$	Gefunden:	
80,78 % C	81,12 % C	80,78 % C
5,75 „ H	5,83 „ H	
13,48 „ N	13,77 „ N	

Zum Gelingen dieser Reaktion ist es unbedingt erforderlich, den Benzaldehyd im Überschuss zu verwenden und denselben mit der doppelten Menge Chloroform zu verdünnen, bevor man ihn der Lösung des Benzamidins hinzufügt. Es scheidet sich sonst sofort ein gallertartiger, weisser Niederschlag aus, der sich aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren lässt und bei 232 ° schmilzt.

Die von der bei 235 ° schmelzenden Verbindung ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1000 g
Gefundene CO_2: 0,2960 g
Gefundenes H_2O: 0,0524 g

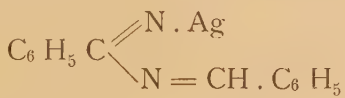
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1330 g
Temperatur: 17 °
Barometerstand: 747 mm
Gefundene ccm N: 15,5 ccm

Es lässt sich annehmen, dass Kyaphenin $C_{21} H_{15} N_3$ entstanden ist.

Berechnet für $C_{21} H_{15} N_3$	Gefunden:
81,55 % C	80,72 % C
4,86 „ H	3,82 „ H
13,59 „ N	13,28 „ N

Dass der bei 175° schmelzende Körper nur Benzalbenzamidin sein kann, beweist die Bildung eines Silbersalzes:



Zur Darstellung desselben bringt man zu einer Lösung von 1 g des Benzal-Benzamidins in Alkohol eine konzentrierte Auflösung von salpetersaurem Silber. Es scheidet sich sofort ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der zuerst mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

Silberbestimmung:

0,2166 g Substanz gaben, im Tiegel geglüht, 0,0735 g Ag.

Berechnet für $C_{14} H_{11} N_2 Ag$	Gefunden:
Ag = 34,28 %	Ag = 33,93 %

Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Benzamidin in Chloroformlösung erhält man ebenfalls das bei 175° schmelzende Benzalbenzamidin.

Aus 4 g salzsaurem Benzamidin schied ich in bekannter Weise die Base mit Natronlauge aus und schüttelte dieselbe mit Chloroform aus. Zu der über Kaliumhydroxyd getrockneten Chloroformlösung

wurde 1,4 g Benzalchlorid hinzugefügt. Alsbald machte sich der Eintritt der Reaktion an der Erwärmung des Gemisches bemerkbar; die Einwirkung wurde durch dreistündiges Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt.

Der chemische Vorgang, der sich hierbei abspielt, findet in folgender Gleichung seine Erklärung:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2\,C_6H_5C(=NH)NH_2 =$$

$$C_6H_5C(=NH)N=CH\cdot C_6H_5 + C_6H_5C(=NH)NH_2\cdot HCl$$

Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade hinterblieb zunächst ein dickflüssiges Öl, aus welchem durch öfteres Auswaschen mit Wasser das gebildete chlorwasserstoffsaure Benzamidin entfernt wurde. Durch Reiben mit einem Glasstabe wurde das Öl nach dem Abkühlen fest und bröcklich. Um die Masse zur Krystallisation zu bringen, löste ich sie in Alkohol und kochte sie längere Zeit mit Thierkohle. Nach dem Abkühlen schieden sich feine, weisse Kryställchen aus der alkoholischen Lösung aus, die einen Schmelzpunkt von 175° zeigten.

Es war also dieselbe Verbindung entstanden, wie durch Kondensation von Benzaldehyd mit Benzamidin, eine Thatsache, die auch durch eine ausgeführte Analyse ihre Bestätigung fand.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,1230 g
Temperatur:	22 °
Barometerstand:	750 mm
Gefundene ccm N:	15,2 ccm

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{12}N_2$	
13,48 % N	13,80 % N.

Das Benzalbenzamidin liefert als schwache Base mit Salzsäure ein salzsaures Salz.

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N=CH.C_6H_5.HCl\end{matrix}$$

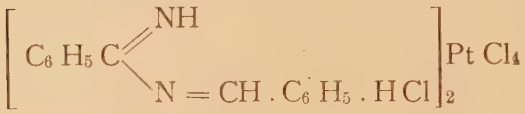
Zur Darstellung desselben löste ich annähernd 2 g des Benzalbenzamidins in absolutem Alkohol und fügte etwas wasserfreien Äther hinzu. Nun leitete ich einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases in die Lösung ein. Nach kurzer Zeit schied sich ein weisses Salz ab, das sich krystallinisch zu Boden setzte; das Einleiten wurde eine Viertelstunde lang fortgesetzt und dann das abgeschiedene Salz abfiltriert. Dasselbe schmilzt bei 274 ° und krystallisiert aus Alkohol, mit Salzsäure angesäuert, in kleinen Nädelchen.

Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz:	0,1984 g
Gefundenes Ag Cl:	0,1144 g

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{13}N_2Cl$	
14,54 % Cl	14,26 % Cl.

Chloroplatinat des Benzalbenzamidins.



Das salzsaure Salz der Base wurde in verdünntem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten eine genügende Menge zehnprozentiger Platinchloridlösung hinzugegeben. Alsbald krystallisierten feine, goldgelbe, mattglänzende Nadeln aus, die beim Aufkochen mit Wasser sich zersetzten. Sie wurden daher erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

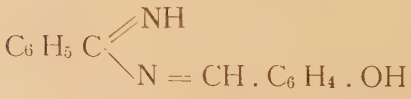
Platinbestimmung:

0,1450 g Substanz gaben im Tiegel geglüht 0,0331 g Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{28}H_{26}N_4Cl_2 . PtCl_4$:	
23,5 % Pt.	22,82 % Pt

Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzamidin.

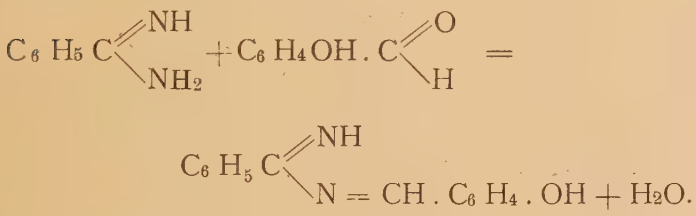
o-Oxy-Benzal-Benzamidin.



15 g salzsaures Benzamidin wurden in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Zu der getrockneten Lösung giebt man 5 g Salicylaldehyd, der vorher

durch wiederholte Destillation gereinigt worden war, und erwärmt die Mischung vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine feste krystallinische Masse, die in Benzol gelöst wurde. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich kleine weisse Kryställchen ab, die sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und garnicht in Wasser lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Das o-Oxy-benzal-benzamidin hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



In guter Ausbeute erhält man die Verbindung auch, wenn man nach mehrstündigem Erwärmen das Reaktionsgemisch zwölf Stunden wohl verschlossen bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Es scheiden sich nach einiger Zeit gelbbraune Krystallmassen ab und die überstehende Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Nach zwölf Stunden wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angewandte Substanz: 0,1300 g
   Gefundene CO_2: 0,3570 g
   Gefundenes H_2O: 0,0630 g

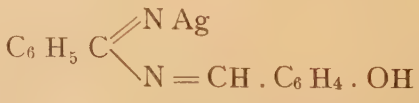
2. Angewandte Substanz: 0,1084 g
   Gefundene CO_2: 0,2976 g
   Gefundenes H_2O: 0,0563 g
3. Angewandte Substanz: 0,1100 g
   Gefundene CO_2: 0,3032 g
   Gefundenes H_2O: 0,0567 g

Stickstoffbestimmungen:

1. Angewandte Substanz: 0,1181 g
   Temperatur 12°
   Barometerstand: 761 mm
   Gefundene ccm N: 12,6 ccm.
2. Angewandte Substanz: 0,1680 g
   Temperatur: 21°
   Barometerstand: 754 mm
   Gefundene ccm N: 18,8 ccm.
3. Angewandte Substanz: 0,1473 g
   Temperatur: 21°
   Barometerstand: 761 mm
   Gefundene ccm N: 15,9 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:		
C:	75 %;	74,88;	74,90;	75,10 % C
H:	5,35 %:	5,39;	5,77:	5,72 % H
N:	12,50 %;	12,67;	12,60;	12,40 % N

Die Konstitution wird durch die Bildung eines Silbersalzes bewiesen:



Ungefähr 1 g des o-Oxy-benzal-benzamidins löste ich in Alkohol und fügte zu der erkalteten

Lösung eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat, die ich in der Weise bereitet hatte, dass ich zu einer Lösung von 1 g Silbernitrat in Wasser soviel Ammoniak setzte, bis der anfänglich entstandene braune Niederschlag sich wieder löste. Es entstand sofort ein weisser, voluminöser Niederschlag, der am Büchner'schen Trichter abgesaugt, erst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschranke getrocknet wurde.

Silberbestimmung:
0,1333 g Substanz lieferten 0,0428 g Silber.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14} H_{11} N_2 O Ag$:	
32,62 % Ag	32,10 % Ag.

Auch das o-Oxy-benzal-benzamidin ist eine schwache Base; es bildet ein salzsaures Salz.

$$C_6 H_5 C\begin{matrix}=NH \\ \diagdown N = CH . C_6 H_4 . OH . HCl.\end{matrix}$$

1 g der Verbindung wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und alsdann ein langsamer Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases in dieselbe eingeleitet. Nach viertelstündigem Einleiten hatte sich ein gelbliches Salz abgeschieden, das nach dem Trocknen weiss wurde und bei 155° schmolz.

Es ist zur Erzielung dieses salzsauren Salzes unbedingt erforderlich, mit ganz wasserfreien Substanzen zu arbeiten, da im anderen Falle das sich

abscheidende Salz eine harzige Masse darstellt, die auch durch Absaugen und Trocknen nicht zum Festwerden gebracht werden kann.

Chlorbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,3000 g
Gefundenes Ag Cl: 0,1689 g

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{13}N_2OCl$:	
13,72 % Cl	13,92 % Cl.

Chloroplatinat des o-Oxy-Benzal-Benzamidins.

$$\left[C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N=CH.C_6H_4.OH.HCl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Zu der erkalteten Lösung des salzsauren Salzes des o-Oxy-benzal-benzamidins in Alkohol wurde eine genügende Menge einer alkoholhaltigen, zehnprozentigen Platinchloridlösung hinzugefügt. Alsbald krystallisierten feine, goldgelbe, mattglänzende Nadeln aus; sie wurden erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet und zeigten dann einen Schmelzpunkt von 215 °.

Platinbestimmung:
0,1070 g Substanz lieferten 0,0236 g Platin.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{28}H_{26}N_4O_2Cl_6Pt$:	
22,64 % Pt	22,06 % Pt.

Leichter als Benzaldehyd und Salicylaldehyd wirkt Benzoylformaldehyd $C_6H_5CO.CHO$ auf Benzamidin ein, welche ich mir nach einer von Claissen angegebenen Vorschrift[1] darstellte.

Darstellung von Nitrosoacetophenon.

Zu 160 g Acetophenon brachte ich 160 g Amylnitrit und kühlte die Lösung gut ab. Die gekühlte Flüssigkeit gab ich sodann auf einmal zu dem in einem Kolben befindlichen Gemisch von 92 g gepulvertem, frisch bereiteten Natriumäthylat in 75 ccm wasserfreien Äther, und sorgte durch tüchtiges Schütteln in einer Kältemischung für feine Verteilung des Natriumäthylates bei möglichst niedriger Temperatur. Nach etwa einer halben Stunde hatte die Masse eine rotbraune Farbe angenommen und ich liess dieselbe einige Zeit in der Kälte stehen. Nach Verlauf von sechs Stunden wurde die rotbraune Masse durch tüchtiges Ausschütteln mit Äther gereinigt. Aus der klaren rotbraunen Lösung des Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons wurde das freie Nitrosoacetophenon durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ausgeschieden. Es wurden so gelbe, glänzende Prismen erhalten, die bei 126—127° schmelzen Der chemische Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.CH_3 + NO.O.C_5H_{11} + C_2H_5ONa = C_6H_5CO.CH=NONa + C_5H_{11}.OH + C_2H_5.OH.$$

[1]) Berichte 22, 503, 2557.

Darstellung des Benzoylformaldehyds.[1]

$C_6H_5CO.COH$.

Je 30 g des dargestellten Nitrosoacetophenons wurden in einem Literkolben mit 120 g einer 35 % Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln solange stehen gelassen, bis unter Erwärmung und schwacher Reaktion alles in Lösung gegangen, was nach ungefähr zwölf Stunden eingetreten war. Dann wurde mit Alkohol und 1 ccm Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt und nach einiger Zeit abgesaugt. 40 g dieser entstandenen Verbindung des Nitrosokörpers mit dem schwefligsauren Salz wurden mit 440 g 17 % Schwefelsäure übergossen und in einem mit abwärts gerichteten Kühler verbundenen Kolben so lange gekocht, bis ein Viertel der Gesamtflüssigkeit abdestilliert war. Dann wurde die Flüssigkeit in eine Schale gebracht und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit hatten sich aus dem Rückstand gelbliche Krystalle des Hydrates des Phenylglyoxales abgeschieden, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden.

Einwirkung von Benzoylformaldehyd auf Benzamidin.

Eine aus 5 g salzsaurem Benzamidin durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnene Lösung des freien Benzamidins wurde mit 1,5 g Benzoylformaldehyd versetzt. Sofort trat die Reaktion ein, und unter Erwärmen schied sich ein gelbliches Öl ab,

[1]) Berichte 20, 2904 (1887).

das nach kurzer Zeit fest wurde. Durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler wurde auch hier die Reaktion zu Ende geführt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde die zurückbleibende feste bröckliche Masse mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohl umkrystallisiert. Das entstandene Produkt krystallisiert in weissen Krystallen und schmilzt bei 224 °. Die so erhaltenen Krystalle waren leicht in verdünntem, schwerer in absolutem Alkohol löslich, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Es hatte sich mithin das Phenacalbenzamidin gebildet, nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_6H_5COC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} =$$

$$H_2O + C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown N=CH.CO.C_6H_5\end{matrix}$$

das wir schon durch Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin erhalten hatten.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1436 g
Barometerstand:	751 mm
Temperatur:	19 °
Gefundene ccm N:	15,1 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	11,86 % N
Gefunden:	11,94 „ „

Einwirkung von Nitrosoacetophenon auf Benzamidin.

8 g salzsaures Benzamidin wurden in Wasser gelöst, die freie Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zu der Lösung wurden 5 g Nitrosoacetephenon gebracht. Zunächst löste sich das Nitrosoacetophenon vollständig in der Chloroformlösung des Benzamidins auf. Dann trat plötzlich heftige Reaktion ein, die Lösung erwärmte sich unter Abscheidung einer schön roten Krystallmasse. Durch kurzes Erwärmen am Rückflusskühler wurde die Reaktion zu Ende geführt und alsdann der rote Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten so schöne, rotglänzende Nadeln, die bei 130 ⁰ schmolzen und sich über diese Temperatur hinaus unter Annahme einer schwarzbraunen Farbe zersetzten.

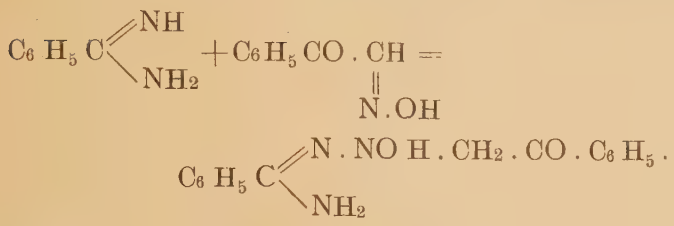
Die Annahme, dass bei dieser Reaktion eine Kondensation zwischen Benzamidin und Nitrosoacetophenon vor sich gegangen sei, bestätigte sich nicht. Die Bildung des Kondensationsproduktes hatte sich entsprechend folgender Gleichung vollziehen sollen:

$$C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow NH^2\end{smallmatrix} + \begin{matrix}C_6H_5CO.CH \\ \| \\ NOH\end{matrix} =$$

$$H_2O + C_6H_5CO.CH = N - NH - \begin{matrix}C.C_6H_5 \\ \| \\ NH\end{matrix}$$

Aus den ausgeführten Analysen ergab sich jedoch, dass ein Salz des Benzamidins entstanden war.

Die Reaktion wird verdeutlicht durch die Formel



Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1478 g
Gefundene CO_2:	0,3620 g
Gefundenes H_2O:	0,0730 g

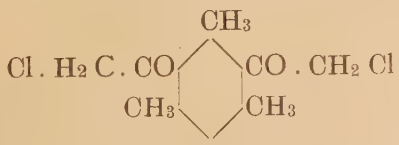
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,0899 g
Barometerstand:	750 mm
Temperatur:	22 °
Gefundene ccm N:	12,2 ccm

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
66,80 % C	66,79 % C
5,50 „ H	5,33 „ H
15,50 „ N	15,80 „ N

Einwirkung von Dichloracetyl-Mesitylen auf Benzamidin.

Das Dichloracetylmesitylen

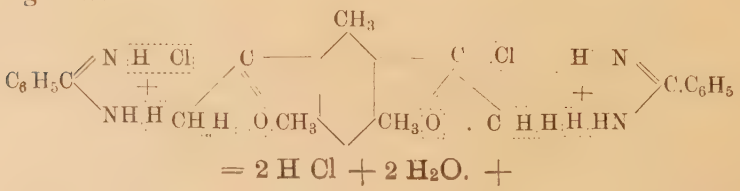


wurde wie folgt dargestellt.

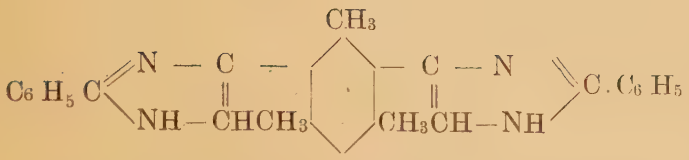
Ein Gemisch von 10 g Mesitylen und 30 g Chloracetylchlorid wurden in einen Tropftrichter gebracht, der sich auf einer dickwandigen Absaugflasche befand. Die Absaugflasche wurde mit 60 g Aluminiumchlorid in fein gepulvertem Zustande und soviel Schwefelkohlenstoff beschickt, dass das Aluminiumchlorid eben bedeckt wurde und dann mit einer gut ziehenden Saugpumpe verbunden. Nun liess ich allmählich das Gemisch von Mesitylen und Chloracetylchlorid hinzufliessen und sog die sich entwickelnde Salzsäure ab. Die Operation führte ich in drei Stunden zu Ende und überliess das Reaktionsgemisch alsdann noch zwölf Stunden sich selbst. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wurde nach dieser Zeit auf dem Wasserbade vorsichtig verjagt und die noch zähflüssige, braune Masse auf Eisstücke gegossen, die beständig durch Rühren in Bewegung erhalten wurden.

Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und schliesslich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden weisse Krystalle erhalten, die vollkommen geruchlos waren und bei 135 ° schmolzen.

Bei der Einwirkung von Dichloracetylmesitylen auf Benzamidin sollte nach unserer Annahme eine Kondensation im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



$$= 2\,HCl + 2\,H_2O. +$$



Die diesbezüglichen Versuche, welche angestellt wurden, führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate. Dieselben sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Aus 20 g salzsaurem Benzamidin wurde die Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zu der über Ätzkali getrockneten Lösung wurden 3,5 g Dichloracetylmesitylen zugesetzt und das Gemisch am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunde erwärmt. Das Dichloracetylmesitylen löste sich in der Chloroformlösung des Benzamidins auf und das Gemisch färbte sich gelb. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand, welcher eine braune, harzige Masse darstellte, mit heissem Wasser zur Entfernung des gebildeten chlorwasserstoffsauren Benzamidins tüchtig ausgewaschen. Alsdann wurde derselbe auf mit Eis gekühlte Thonplatten gestrichen und getrocknet. Es wurde so eine feste, braune Masse erhalten, die in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt wurde. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich gelbliche Kryställchen aus, die aus Benzol umkrystallisiert, bei 125° schmolzen.

Die Ausbeute war sehr gering. Die ausgeführten Analysen gaben folgende Zahlen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1397 g
Gefundenes H_2O: 0,0780 g
Gefundene CO_2: 0,3576 g

Stickstoffbestimmungen:

Angewandte Substanz: 0,1138 g
Temperatur: 22 °
Barometerstand: 745 mm
Gefundene ccm N = 12,2 ccm

Angewandte Substanz: 0,1565 g
Temperatur: 19 °
Barometerstand: 748 mm
Gefundene ccm N: 17,3 ccm

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4$:	Gefunden	
80,00 % C	69,81 % C	
6,17 „ H	6,20 „ H	
13,83 „ N	12,75 „ N	12,51 % N.

Wie bei dem Beschriebenen, so wurden bei einem weiteren Versuche auf 3,5 g Dichloracetylmesitylen 20 g salzsaures Benzamidin angewendet und in derselben Weise zusammengebracht. Das Gemisch wurde nun vier Stunden am Rückflusskühler mit kleiner Flamme erwärmt. Die Lösung trübte sich nicht, nur machte sich eine geringe Wasserabscheidung in Gestalt kleiner Tröpfchen bemerkbar. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade

als braune, zähe Masse zurückblieb, wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Die aus der alkoholischen Lösung in ganz geringer Menge ausgeschiedenen Kryställchen, welche noch etwas Chlorgehalt zeigten, wurden aus Benzol umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 125 °.

Es war also dieselbe Verbindung entstanden, die ich bei 1½ stündiger gegenseitiger Einwirkung erhalten hatte.

Ich versuchte nun, durch 8stündiges Erwärmen der Chloroformlösung des Benzamidins mit Dichloracetylmesitylen zu dem gewünschten Resultate zu gelangen. Eine äusserlich bemerkbare Reaktion trat aber auch nach dieser Zeit nicht ein.

Die ausgewaschene und getrocknete braune Masse löste ich unter Erwärmen in wasserfreiem Benzol, filtrierte von dem wenigen, ungelöst Gebliebenen ab und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin. Es schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der fast chlorfrei war und bei 198 ° schmolz.

Ich erhielt indessen auch bei mehreren, nach demselben Verfahren angestellten Versuchen nur so verschwindend wenig dieser Substanz, dass ich nur folgende Analysen ausführen konnte.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	0,1405 g
Temperatur:	24 ^{0}
Barometerstand:	747 mm
Gefundene ccm N:	9,4 ccm.

Angewandte Substanz:	0,1031 g
Temperatur:	18 ^{0}
Barometerstand:	750 mm
Gefundene ccm N:	6,7 ccm.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{27}H_{24}N_4$		
13,83 % N	7,57 % N	7,40 % N.

Aus dem in Benzol unlöslichen Rückstand wurden bei getrennt ausgeführten Krystallisationsversuchen aus Alkohol und Äther kleine Mengen einer bei 132^0 schmelzenden, sowie einer bei 162^0 schmelzenden Substanz isoliert, von welchen ich jedoch Analysen nicht ausführen konnte: die isolierten Substanzen zeigten Chlorreaktion.

Auch als ich das Erwärmen der Chloroformlösung des Benzamidins mit Dichloracetylmesitylen 24 Stunden hindurch fortsetzte, gelangte ich zu denselben, negativen Resultaten.

Aus etwas mehr als der auf 2 Moleküle berechneten Menge salzsaurem Benzamidin wurde die Base mit Natronlauge ausgeschieden, mit Chloroform aufgenommen und zu der Chloroformlösung die auf

1 Molekül berechnete Menge Dichloracetylmesitylen dazugegeben. Das Gemisch wurde in Schiessröhren eingeschlossen und im Bombenofen 12 Stunden auf 130° erhitzt. Die Krystalle, welche sich nach dieser Zeit im Rohre abgeschieden hatten, zeigten starke Chlorreaktion und ihr niedriger Schmelzpunkt bestätigte die Annahme, dass sich salzsaures Benzamidin zurückgebildet hatte. Die nach dem Abfiltrieren des salzsauren Benzamidins resultierende Lösung wurde auf dem Dampfbade von Chloroform befreit und der Rückstand in Alkohol gelöst. Nach dem Behandeln mit Thierkohle und Abfiltrieren der Lösung wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der bei 134° schmolz, chlorhaltig war und bei der Verbrennung keinen Gehalt an Stickstoff zeigte.

Ein erneuter Versuch wurde in der Weise angestellt, dass 10 g salzsaures Benzamidin nach dem Auflösen in Wasser mit Natronlauge ausgefällt wurden und die freie Base alsdann mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der Benzollösung des Benzamidins brachte ich 1,5 g Dichloracetylmesitylen und erwärmte 4 Stunden am Rückflusskühler. Eine Reaktion machte sich äusserlich nicht bemerkbar. Nach dem Verjagen des Benzols hinterblieb eine braune, zähe Masse, die mit Wasser ausgewaschen wurde. Aus der alkoholischen Lösung derselben schied sich eine weisse Substanz aus, welche bei 127° schmolz und chlorhaltig war; einen Gehalt an Stickstoff zeigte dieselbe nicht.

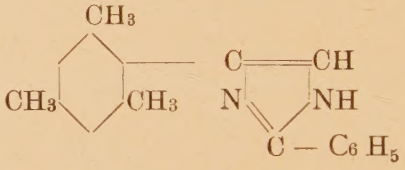
Chlorbestimmung:
Angewandte Substanz: 0,1026 g
Gefundenes Ag Cl: 0,0997 g
Gefunden: 23,9 % Cl.

Da sich das

Chloracetyl-Mesitylen

$C_6 H_2 (CH_3)_3 CO . CH_2 Cl$

leicht nach früher ausgeführten Versuchen mit Benzamidin kondensieren lässt, wobei man zu folgender Verbindung gelangt:



so versuchte ich zunächst, an die Verbindung wiederum eine Chloracetylgruppe anzulagern, welche sich ja, im Fall dieses gelang, wiederum mit Benzamidin kondensieren lassen musste; alsdann wäre ich auf diesem Wege zu der Eingangs dieser Versuche erwähnten Verbindung gelangt.

Zu diesem Zwecke löste ich einen Teil des Kondensationsproduktes aus Chloracetylmesitylen und Benzamidin in Schwefelkohlenstoff, gab Chloracetylchlorid im geringen Überschuss hinzu und trug in das Gemisch fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Nach beendetem Eintragen hatte sich ein rotes Öl gebildet, welches ich nur einige Stunden zur Beendigung der Reaktion sich

selbst überliess. Nach dieser Zeit wurde das ölige Reaktionsprodukt, welches eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte, unter beständigem Umrühren auf Eisstücke gegossen. Es schied sich wohl ein rötliches Öl auf dem Wasser ab, doch gelang es nicht, dasselbe zum Erstarren zu bringen.

Es musste somit auch dieser Versuch als resultatlos aufgegeben werden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdozent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten, herzlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in so reichem Masse zu Teil wurden, ist mir eine angenehme Pflicht.